

DT15 Rec'd PCT/PTO 19 JAN 2005

DOCKET NO.: 264464US0PCT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Satoru TAKAHASHI, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HERewith

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/JP03/10073

INTERNATIONAL FILING DATE: August 7, 2003

FOR: HERBICIDAL COMPOSITION

**REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**Commissioner for Patents
Alexandria, Virginia 22313

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NO</u>	<u>DAY/MONTH/YEAR</u>
Japan	2002-230028	07 August 2002

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/JP03/10073. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon
Attorney of Record
Registration No. 24,618
Surinder Sachar
Registration No. 34,423

Customer Number

22850

(703) 413-3000
Fax No. (703) 413-2220
(OSMMN 08/03)

BEST AVAILABLE COPY

PATENT COOPERATION TREATY

Rec'd PCT/PTO 19 JAN 2005

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

NOTIFICATION CONCERNING
SUBMISSION OR TRANSMITTAL
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

To:

SENMYO, Kenji
Torimoto Kogyo Bldg.
38, Kanda-Higashimatsushitacho
Chiyoda-ku, Tokyo 101-0042
Japan



Date of mailing (day/month/year) 06 November 2003 (06.11.03)	
Applicant's or agent's file reference KM-100	IMPORTANT NOTIFICATION
International application No. PCT/JP03/10073	International filing date (day/month/year) 07 August 2003 (07.08.03)
International publication date (day/month/year) Not yet published	Priority date (day/month/year) 07 August 2002 (07.08.02)
Applicant KUMIAI CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD. et al	

- The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
- This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
- An asterisk(*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
- The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
07 Augu 2002 (07.08.02)	2002-230028	JP	17 Octo 2003 (17.10.03)

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. (41-22) 338.70.10

Authorized officer

Nadia ZENAGUI (Fax 338 7010)

Telephone No. (41-22) 338 9999

Rec'd PCT/PTO 19 JAN 2005
PCT/JP03/10073

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

28.08.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2002年 8月 7日

出 願 番 号
Application Number: 特願2002-230028
[ST. 10/C]: [JP2002-230028]

出 願 人
Applicant(s): クミアイ化学工業株式会社

REC'D 17 OCT 2003

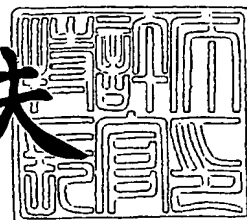
WIPO PCT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年10月 1日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2003-3080453

【書類名】 特許願

【整理番号】 P-1421

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 A01N 43/80
C07D261/02

【発明者】

 【住所又は居所】 静岡県静岡市吉野町 5 番地の 1 8

 【氏名】 高橋 智

【発明者】

 【住所又は居所】 静岡県小笠郡菊川町加茂 1 8 0 9 番地

 【氏名】 上野 良平

【発明者】

 【住所又は居所】 静岡県小笠郡菊川町加茂 1 8 0 9 番地

 【氏名】 山地 充洋

【発明者】

 【住所又は居所】 静岡県小笠郡菊川町加茂 1 8 0 9 番地

 【氏名】 藤波 周

【特許出願人】

 【識別番号】 000000169

 【氏名又は名称】 クミアイ化学工業株式会社

 【代表者】 望月 信彦

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 059097

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

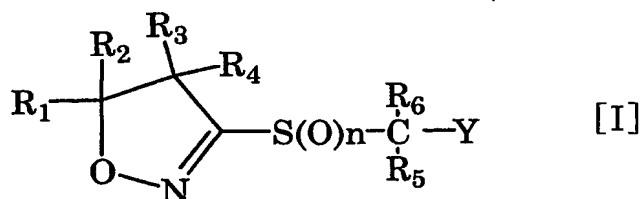
【書類名】 明細書

【発明の名称】 除草剤組成物

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式 [I]

・【化1】



式中、

R¹及びR²は、同一又は異なって、水素原子、C1～C10アルキル基、C3～C8シクロアルキル基又はC3～C8シクロアルキルC1～C3アルキル基を示すか、或いはR¹とR²とが一緒になって、これらの結合した炭素原子と共にC3～C7のスピロ環を示し、

R³及びR⁴は、同一又は異なって、水素原子、C1～C10アルキル基又はC3～C8シクロアルキル基を示すか、或いはR³とR⁴とが一緒になって、これらの結合した炭素原子と共にC3～C7のスピロ環を示し、さらにR¹、R²、R³及びR⁴はこれらの結合した炭素原子と共に5～8員環を形成することもでき、

R⁵及びR⁶は、同一又は相異なって、水素原子又はC1～C10アルキル基を示し、

Yは窒素原子、酸素原子及び硫黄原子より選択される任意のヘテロ原子を有する5～6員の芳香族ヘテロ環基又は芳香族ヘテロ縮合環基を示し、これらのヘテロ環基は置換基群αより選択される、0～6個の同一又は相異なる基で置換されていてもよく、又、隣接したアルキル基同士、アルコキシ基同士、アルキル基とアルコキシ基、アルキル基とアルキルチオ基、アルキル基とアルキルスルホニル基、アルキル基とモノアルキルアミノ基又はアルキル基とジアルキルアミノ基が2個結合して1～4個のハロゲン原子で置換されてもよい5～8員環を形成され

ていてもよく、又、これらのヘテロ環基のヘテロ原子が窒素原子の時は酸化されてN-オキシドになってもよく、

nは0～2の整数を示す。

「置換基群 α 」

水酸基、チオール基、ハロゲン原子、C1～C10アルキル基、置換基群 β より選択される任意の基でモノ置換されたC1～C10アルキル基、C1～C4ハロアルキル基、C3～C8シクロアルキル基、C1～C10アルコキシ基、置換基群 γ より選択される任意の基でモノ置換されたC1～C10アルコキシ基、C1～C4ハロアルコキシ基、C3～C8シクロアルキルオキシ基、C3～C8シクロアルキルC1～C3アルキルオキシ基、C1～C10アルキルチオ基、置換基群 γ より選択される任意の基でモノ置換されたC1～C10アルキルチオ基、C1～C4ハロアルキルチオ基、C2～C6アルケニル基、C2～C6アルケニルオキシ基、C2～C6アルキニル基、C2～C6アルキニルオキシ基、C1～C10アルキルスルフィニル基、置換基群 γ より選択される任意の基でモノ置換されたC1～C10アルキルスルフィニル基、C1～C10アルキルスルホニル基、置換基群 γ より選択される任意の基でモノ置換されたC1～C10アルキルスルホニル基、C1～C4ハロアルキルスルフィニル基、置換基群 γ より選択される任意の基でモノ置換されたC1～C10アルキルスルホニルオキシ基、C1～C4ハロアルキルスルホニル基、C1～C10アルキルスルホニルオキシ基、C1～C4ハロアルキルスルホニルオキシ基、置換されていてもよいフェニル基、置換されていてもよいフェノキシ基、置換されていてもよいフェニルチオ基、置換されていてもよい芳香族ヘテロ環基、置換されていてもよい芳香族ヘテロ環オキシ基、置換されていてもよい芳香族ヘテロ環チオ基、置換されていてもよいフェニルスルフィニル基、置換されていてもよいフェニルスルホニル基、置換されていてもよい芳香族ヘテロ環スルホニル基、置換されていてもよいフェニルスルホニルオキシ基、アシル基、C1～C4ハロアルキルカルボニル基、置換されていてもよいベンジルカルボニル基、置換されていてもよいベンゾイル基、カルボキシ基、C1～C10アルコキシカルボニル基、置換されていてもよいベンジルオキシカルボニル基、置換されていてもよいフェノキシカルボニル基、シアノ基、カルバモイル基（該基の窒素原子は同一又は異なって、C

1～C10アルキル基又は置換されていてもよいフェニル基で置換されていてもよい。)、C1～C6アシルオキシ基、C1～C4ハロアルキルカルボニルオキシ基、置換されていてもよいベンジルカルボニルオキシ基、置換されていてもよいベンゾイルオキシ基、ニトロ基、アミノ基(該基の窒素原子は同一又は異なって、C1～C10アルキル基、置換されていてもよいフェニル基、C1～C6アシル基、C1～C4ハロアルキルカルボニル基、置換されていてもよいベンジルカルボニル基、置換されていてもよいベンゾイル基、C1～C10アルキルスルホニル基、C1～C4ハロアルキルスルホニル基、置換されていてもよいベンジルスルホニル基又は置換されていてもよいフェニルスルホニル基で置換されていてもよい。)

「置換基群β」

水酸基、C3～C8シクロアルキル基(該基はハロゲン原子又はアルキル基で置換されてもよい)、C1～C10アルコキシ基、C1～C10アルキルチオ基、C1～C10アルキルスルホニル基、C1～C10アルコキシカルボニル基、C2～C6ハロアルケニル基、アミノ基(該基の窒素原子は同一又は異なって、C1～C10アルキル基、C1～C6アシル基、C1～C4ハロアルキルカルボニル基、C1～C10アルキルスルホニル基、C1～C4ハロアルキルスルホニル基で置換されていてもよい)、カルバモイル基(該基の窒素原子は同一又は異なって、C1～C10アルキル基で置換されていてもよい)、C1～C6アシル基、C1～C4ハロアルキルカルボニル基、C1～C10アルコキシイミノ基、シアノ基、置換されていてもよいフェニル基、置換されていてもよいフェノキシ基

「置換基群γ」

C1～C10アルコキシカルボニル基、置換されていてもよいフェニル基、置換されていてもよい芳香族ヘテロ環基、シアノ基、カルバモイル基(該基の窒素原子は同一又は異なって、C1～C10アルキル基で置換されていてもよい。)}で示されるイソキサゾリン誘導体又はその塩と、A項から選ばれる一種以上の化合物とを有効成分として含有することを特徴とする除草剤組成物。(A項:アトラジン、シマジン、シアナジン、イソキサフルトール、メソトリオン、フルメツラム、イマゼタピル、イマザピル、ジカンバ、クロピラリド、プロスルフロンのハロスルフロンのメチル、リムスルフロンのベンタゾン、カルフェントラゾンのエ

チル、メトリブジン、チフェンスルフロンのメチル、ニコスルフロンのメチル、プリミスルフロンのメチル、クロランスラムのメチル、グルホシネートのグリホセートおよびスルホセートなどからなる群)

【請求項2】

0～6個の同一又は相異なる基で置換されていてもよいヘテロ環上の置換基群 α が水酸基、ハロゲン原子、C1～C10アルキル基、置換基群 β より選択される任意の基でモノ置換されたC1～C10アルキル基、C1～C4ハロアルキル基、C3～C8シクロアルキル基、C1～C10アルコキシ基、置換基群 γ より選択される任意の基でモノ置換されたC1～C10アルコキシ基、C1～C4ハロアルコキシ基、C3～C8シクロアルキルオキシ基、C3～C8シクロアルキルC1～C3アルキルオキシ基、C1～C10アルキルチオ基、置換基群 γ より選択される任意の基でモノ置換されたC1～C10アルキルチオ基、C1～C4ハロアルキルチオ基、C2～C6アルケニル基、C2～C6アルケニルオキシ基、C2～C6アルキニル基、C2～C6アルキニルオキシ基、C1～C10アルキルスルホニル基、C1～C4ハロアルキルスルホニル基、置換されていてもよいフェニル基、置換されていてもよいフェノキシ基、置換されていてもよいフェニルチオ基、置換されていてもよい芳香族ヘテロ環基、置換されていてもよい芳香族ヘテロ環オキシ基、置換されていてもよい芳香族ヘテロ環チオ基、置換されていてもよいフェニルスルホニル基、置換されていてもよい芳香族ヘテロ環スルホニル基、C1～C6アシル基、C1～C4ハロアルキルカルボニル基、置換されていてもよいベンジルカルボニル基、置換されていてもよいベンゾイル基、カルボキシ基、C1～C10アルコキシカルボニル基、シアノ基、カルバモイル基（該基の窒素原子は同一又は異なって、C1～C10アルキル基又は置換されていてもよいフェニル基で置換されていてもよい。）
、ニトロ基、アミノ基（該基の窒素原子は同一又は異なって、C1～C10アルキル基、置換されていてもよいフェニル基、C1～C6アシル基、C1～C4ハロアルキルカルボニル基、置換されていてもよいベンジルカルボニル基、置換されていてもよいベンゾイル基、C1～C10アルキルスルホニル基、C1～C4ハロアルキルスルホニル基、置換されていてもよいベンジルスルホニル基又は置換されていてもよいフェニルスルホニル基で置換されていてもよい。）であるか、或いは隣

接したアルキル基同士、アルコキシ基同士、アルキル基とアルコキシ基、アルキル基とアルキルチオ基、アルキル基とアルキルスルホニル基、アルキル基とモノアルキルアミノ基又はアルキル基とジアルキルアミノ基が2個結合して1～4個のハロゲン原子で置換されてもよい5～8員環を形成されていてもよい請求項1記載のイソキサゾリン誘導体又はその塩と、A項から選ばれる一種以上の化合物とを有効成分として含有することを特徴とする除草剤組成物。（A項：アトラジン、シマジン、シアナジン、イソキサフルトール、メソトリオン、フルメツラム、イマゼタピル、イマザピル、ジカンバ、クロピラリド、プロスルフロン、ハロスルフロン・メチル、リムスルフロン、ベンタゾン、カルフェントラゾン・エチル、メトリブジン、チフェンスルフロン・メチル、ニコスルフロン、プリミスルフロン、クロランスラム・メチル、グルホシネート、グリホセートおよびスルホセートなどからなる群）

【請求項3】

0～6個の同一又は相異なる基で置換されていてもよいヘテロ環上の置換基群 α がハロゲン原子、C1～C10アルキル基、C1～C4ハロアルキル基、C1～C10アルコキシC1～C3アルキル基、C3～C8シクロアルキル基（該基はハロゲン原子又はアルキル基で置換されてもよい）、C1～C10アルコキシ基、C1～C4ハロアルコキシ基、C3～C8シクロアルキルC1～C3アルキルオキシ基、置換されていてもよいフェノキシ基、C1～C10アルキルチオ基、C1～C10アルキルスルホニル基、アシル基、C1～C4ハロアルキルカルボニル基、C1～C10アルコキシカルボニル基、シアノ基又はカルバモイル基（該基の窒素原子は同一又は異なってC1～C10アルキル基で置換されていてもよい）である請求項2記載のイソキサゾリン誘導体又はその塩と、A項から選ばれる一種以上の化合物とを有効成分として含有することを特徴とする除草剤組成物。（A項：アトラジン、シマジン、シアナジン、イソキサフルトール、メソトリオン、フルメツラム、イマゼタピル、イマザピル、ジカンバ、クロピラリド、プロスルフロン、ハロスルフロン・メチル、リムスルフロン、ベンタゾン、カルフェントラゾン・エチル、メトリブジン、チフェンスルフロン・メチル、ニコスルフロン、プリミスルフロン、クロランスラム・メチル、グルホシネート、グリホセートおよびスルホセートな

どからなる群)

【請求項4】

R¹及びR²が、同一又は異なってメチル基もしくはエチル基、R³、R⁴、R⁵及びR⁶が水素原子である請求項1、2又は3記載のイソオキサゾリン誘導体又はその塩と、A項から選ばれる一種以上の化合物とを有効成分として含有することを特徴とする除草剤組成物。(A項:アトラジン、シマジン、シアナジン、イソキサフルトール、メソトリオン、フルメツラム、イマゼタピル、イマザピル、ジカンバ、クロピラリド、プロスルフロン、ハロスルフロン・メチル、リムスルフロン、ベンタゾン、カルフェントラゾン・エチル、メトリブジン、チフェンスルフロン・メチル、ニコスルフロン、プリミスルフロン、クロランスラム・メチル、グルホシネート、グリホセートおよびスルホセートなどからなる群)

【請求項5】

Yが窒素原子、酸素原子及び硫黄原子より選択される任意のヘテロ原子を有する5員環又は6員環の芳香族ヘテロ環基である請求項1、2、3又は4記載のイソオキサゾリン誘導体又はその塩と、A項から選ばれる一種以上の化合物とを有効成分として含有することを特徴とする除草剤組成物。(A項:アトラジン、シマジン、シアナジン、イソキサフルトール、メソトリオン、フルメツラム、イマゼタピル、イマザピル、ジカンバ、クロピラリド、プロスルフロン、ハロスルフロン・メチル、リムスルフロン、ベンタゾン、カルフェントラゾン・エチル、メトリブジン、チフェンスルフロン・メチル、ニコスルフロン、プリミスルフロン、クロランスラム・メチル、グルホシネート、グリホセートおよびスルホセートなどからなる群)

【請求項6】

Yがチエニル基、ピラゾリル基、イソキサゾリル基、イソチアゾリル基、ピリジル基又はピリミジニル基である請求項5記載のイソオキサゾリン誘導体又はその塩と、A項から選ばれる一種以上の化合物とを有効成分として含有することを特徴とする除草剤組成物。(A項:アトラジン、シマジン、シアナジン、イソキサフルトール、メソトリオン、フルメツラム、イマゼタピル、イマザピル、ジカンバ、クロピラリド、プロスルフロン、ハロスルフロン・メチル、リムスルフロ

ン、ペンタゾン、カルフェントラゾン・エチル、メトリブジン、チフェンスルフロン・メチル、ニコスルフロン、プリミスルフロン、クロランスラム・メチル、グルホシネート、グリホセートおよびスルホセートなどからなる群)

【請求項7】

Yがチオフェン-3-イル基、ピラゾール-4-イル基、ピラゾール-5-イル基、イソオキサゾール-4-イル基、イソチアゾール-4-イル基、ピリジン-3-イル基又はピリミジン-5-イル基である請求項6記載のイソオキサゾリン誘導体又はその塩と、A項から選ばれる一種以上の化合物とを有効成分として含有することを特徴とする除草剤組成物。(A項:アトラジン、シマジン、シアナジン、イソキサフルトール、メソトリオン、フルメツラム、イマゼタピル、イマザピル、ジカンバ、クロピラリド、プロスルフロン、ハロスルフロン・メチル、リムスルフロン、ペンタゾン、カルフェントラゾン・エチル、メトリブジン、チフェンスルフロン・メチル、ニコスルフロン、プリミスルフロン、クロランスラム・メチル、グルホシネート、グリホセートおよびスルホセートなどからなる群)

【請求項8】

Yがチオフェン-3-イル基で、置換基群 α がチオフェン環の2及び4位に必ず置換した請求項7記載のイソオキサゾリン誘導体又はその塩と、A項から選ばれる一種以上の化合物とを有効成分として含有することを特徴とする除草剤組成物。(A項:アトラジン、シマジン、シアナジン、イソキサフルトール、メソトリオン、フルメツラム、イマゼタピル、イマザピル、ジカンバ、クロピラリド、プロスルフロン、ハロスルフロン・メチル、リムスルフロン、ペンタゾン、カルフェントラゾン・エチル、メトリブジン、チフェンスルフロン・メチル、ニコスルフロン、プリミスルフロン、クロランスラム・メチル、グルホシネート、グリホセートおよびスルホセートなどからなる群)

【請求項9】

Yがピラゾール-4-イル基で、置換基群 α がピラゾール環の3及び5位に、さらに1位に水素原子、C1~C10アルキル基、置換基群 β より選択される任意の基でモノ置換されたC1~C10アルキル基、C1~C4ハロアルキル基、C3~C

8シクロアルキル基、C2～C6アルケニル基、C2～C6アルキニル基、C1～C10アルキルスルフィニル基、C1～C10アルキルスルホニル基、置換基群 γ より選択される任意の基でモノ置換されたC1～C10アルキルスルホニル基、C1～C4ハロアルキルスルホニル基、置換されていてもよいフェニル基、置換されていてもよい芳香族ヘテロ環基、置換されていてもよいフェニルスルホニル基、置換されていてもよい芳香族ヘテロ環スルホニル基、アシル基、C1～C4ハロアルキルカルボニル基、置換されていてもよいベンジルカルボニル基、置換されていてもよいベンゾイル基、C1～C10アルコキシカルボニル基、置換されていてもよいベンジルオキシカルボニル基、置換されていてもよいフェノキシカルボニル基、カルバモイル基（該基の窒素原子は同一又は異なって、C1～C10アルキル基又は置換されていてもよいフェニル基で置換されていてもよい）、アミノ基（該基の窒素原子は同一又は異なって、C1～C10アルキル基、置換されていてもよいフェニル基、アシル基、C1～C4ハロアルキルカルボニル基、置換されていてもよいベンジルカルボニル基、置換されていてもよいベンゾイル基、C1～C10アルキルスルホニル基、C1～C4ハロアルキルスルホニル基、置換されていてもよいベンジルスルホニル基又は置換されていてもよいフェニルスルホニル基で置換されていてもよい）が必ず置換した請求項7記載のイソオキサゾリン誘導体又はその塩と、A項から選ばれる一種以上の化合物とを有効成分として含有することを特徴とする除草剤組成物。（A項：アトラジン、シマジン、シアナジン、イソキサフルトール、メソトリオン、フルメツラム、イマゼタピル、イマザピル、ジカンバ、クロピラリド、プロスルフロン、ハロスルフロン・メチル、リムスルフロン、ベンタゾン、カルフェントラゾン・エチル、メトリブジン、チフェンスルフロン・メチル、ニコスルフロン、プリミスルフロン、クロランスラム・メチル、グルホシネート、グリホセートおよびスルホセートなどからなる群）

【請求項10】

Yがピラゾール-5-イル基で、置換基群 α がピラゾール環の4位に、さらに1位に水素原子、C1～C10アルキル基、置換基群 β より選択される任意の基でモノ置換されたC1～C10アルキル基、C1～C4ハロアルキル基、C3～C8シクロアルキル基、C2～C6アルケニル基、C2～C6アルキニル基、C1～C10アル

キルスルフィニル基、C1～C10アルキルスルホニル基、置換基群 γ より選択される任意の基でモノ置換されたC1～C10アルキルスルホニル基、C1～C4ハロアルキルスルホニル基、置換されていてもよいフェニル基、置換されていてもよい芳香族ヘテロ環基、置換されていてもよいフェニルスルホニル基、置換されていてもよい芳香族ヘテロ環スルホニル基、アシル基、C1～C4ハロアルキルカルボニル基、置換されていてもよいベンジルカルボニル基、置換されていてもよいベンゾイル基、C1～C10アルコキシカルボニル基、置換されていてもよいベンジルオキシカルボニル基、置換されていてもよいフェノキシカルボニル基、カルバモイル基（該基の窒素原子は同一又は異なって、C1～C10アルキル基又は置換されていてもよいフェニル基で置換されていてもよい）、アミノ基（該基の窒素原子は同一又は異なって、C1～C10アルキル基、置換されていてもよいフェニル基、アシル基、C1～C4ハロアルキルカルボニル基、置換されていてもよいベンジルカルボニル基、置換されていてもよいベンゾイル基、C1～C10アルキルスルホニル基、C1～C4ハロアルキルスルホニル基、置換されていてもよいベンジルスルホニル基又は置換されていてもよいフェニルスルホニル基で置換されていてもよい）が必ず置換した請求項7記載のイソオキサゾリン誘導体又はその塩と、A項から選ばれる一種以上の化合物とを有効成分として含有することを特徴とする除草剤組成物。（A項：アトラジン、シマジン、シアナジン、イソキサフルトール、メソトリオン、フルメツラム、イマゼタピル、イマザピル、ジカンバ、クロピラリド、プロスルフロン、ハロスルフロン・メチル、リムスルフロン、ベンタゾン、カルフェントラゾン・エチル、メトリブジン、チフェンスルフロン・メチル、ニコスルフロン、プリミスルフロン、クロランスラム・メチル、グルホシネート、グリホセートおよびスルホセートなどからなる群）

【請求項11】

Yがイソオキサゾール-4-イル基で、置換基群 α がイソオキサゾール環の3位及び5位に必ず置換した請求項7記載のイソオキサゾリン誘導体又はその塩と、A項から選ばれる一種以上の化合物とを有効成分として含有することを特徴とする除草剤組成物。（A項：アトラジン、シマジン、シアナジン、イソキサフルトール、メソトリオン、フルメツラム、イマゼタピル、イマザピル、ジカンバ、

クロピラリド、プロスルフロン、ハロスルフロン・メチル、リムスルフロン、ベ
ンタゾン、カルフェントラゾン・エチル、メトリブジン、チフェンスルフロン・
メチル、ニコスルフロン、プリミスルフロン、クロランスラム・メチル、グルホ
シネート、グリホセートおよびスルホセートなどからなる群)

【請求項 12】

Yがイソチアゾール-4-イル基で、置換基群 α がイソチアゾール環の3位及
び5位に必ず置換した請求項7記載のイソオキサゾリン誘導体又はその塩と、A
項から選ばれる一種以上の化合物とを有効成分として含有することを特徴とする
除草剤組成物。(A項:アトラジン、シマジン、シアナジン、イソキサフルトール、
メソトリオン、フルメツラム、イマゼタピル、イマザピル、ジカンバ、クロ
ピラリド、プロスルフロン、ハロスルフロン・メチル、リムスルフロン、ベンタ
ゾン、カルフェントラゾン・エチル、メトリブジン、チフェンスルフロン・メチ
ル、ニコスルフロン、プリミスルフロン、クロランスラム・メチル、グルホシネ
ート、グリホセートおよびスルホセートなどからなる群)

【請求項 13】

Yがピリジン-3-イル基で、置換基群 α がピリジン環の2位及び4位に必ず
置換した請求項7記載のイソオキサゾリン誘導体又はその塩と、A項から選ばれ
る一種以上の化合物とを有効成分として含有することを特徴とする除草剤組成物
。(A項:アトラジン、シマジン、シアナジン、イソキサフルトール、メソトリ
オン、フルメツラム、イマゼタピル、イマザピル、ジカンバ、クロピラリド、プ
ロスルフロン、ハロスルフロン・メチル、リムスルフロン、ベンタゾン、カルフ
ェントラゾン・エチル、メトリブジン、チフェンスルフロン・メチル、ニコスル
フロン、プリミスルフロン、クロランスラム・メチル、グルホシネート、グリホ
セートおよびスルホセートなどからなる群)

【請求項 14】

Yがピリミジン-5-イル基で、置換基群 α がピリミジン環の4位及び6位に
必ず置換した請求項7記載のイソオキサゾリン誘導体又はその塩と、A項から選
ばれる一種以上の化合物とを有効成分として含有することを特徴とする除草剤組
成物。(A項:アトラジン、シマジン、シアナジン、イソキサフルトール、メソ

トリオン、フルメツラム、イマゼタピル、イマザピル、ジカンバ、クロピラリド、プロスルフロン、ハロスルフロン・メチル、リムスルフロン、ベンタゾン、カルフェントラゾン・エチル、メトリブジン、チフェンスルフロン・メチル、ニコスルフロン、プリミスルフロン、クロランスラム・メチル、グルホシネート、グリホセートおよびスルホセートなどからなる群)

【請求項15】

n が2の整数である請求項1～14のいずれかに記載のイソオキサゾリン誘導体又はその塩と、A項から選ばれる一種以上の化合物とを有効成分として含有することを特徴とする除草剤組成物。(A項:アトラジン、シマジン、シアナジン、イソキサフルトール、メソトリオン、フルメツラム、イマゼタピル、イマザピル、ジカンバ、クロピラリド、プロスルフロン、ハロスルフロン・メチル、リムスルフロン、ベンタゾン、カルフェントラゾン・エチル、メトリブジン、チフェンスルフロン・メチル、ニコスルフロン、プリミスルフロン、クロランスラム・メチル、グルホシネート、グリホセートおよびスルホセートなどからなる群)

【請求項16】

n が1の整数である請求項のいずれかに1～14記載のイソオキサゾリン誘導体又はその塩と、A項から選ばれる一種以上の化合物とを有効成分として含有することを特徴とする除草剤組成物。(A項:アトラジン、シマジン、シアナジン、イソキサフルトール、メソトリオン、フルメツラム、イマゼタピル、イマザピル、ジカンバ、クロピラリド、プロスルフロン、ハロスルフロン・メチル、リムスルフロン、ベンタゾン、カルフェントラゾン・エチル、メトリブジン、チフェンスルフロン・メチル、ニコスルフロン、プリミスルフロン、クロランスラム・メチル、グルホシネート、グリホセートおよびスルホセートなどからなる群)

【請求項17】

n が0の整数である請求項のいずれかに1～14記載のイソオキサゾリン誘導体又はその塩と、A項から選ばれる一種以上の化合物とを有効成分として含有することを特徴とする除草剤組成物。(A項:アトラジン、シマジン、シアナジン、イソキサフルトール、メソトリオン、フルメツラム、イマゼタピル、イマザピル、ジカンバ、クロピラリド、プロスルフロン、ハロスルフロン・メチル、リム

スルフロン、ペンタゾン、カルフェントラゾン・エチル、メトリブジン、チフェンスルフロン・メチル、ニコスルフロン、プリミスルフロン、クロランスラム・メチル、グルホシネート、グリホセートおよびスルホセートなどからなる群)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はイソオキサゾリン誘導体とA項から選ばれる一種以上の化合物とを混合することによって、それらの個々の除草剤の相加的效果のみならず相乗効果を示す除草性組成物に関するものである。(A項:アトラジン、シマジン、シアナジン、イソキサフルトール、メソトリオン、フルメツラム、イマゼタピル、イマザピル、ジカンバ、クロピラリド、プロスルフロン、ハロスルフロン・メチル、リムスルフロン、ペンタゾン、カルフェントラゾン・エチル、メトリブジン、チフェンスルフロン・メチル、ニコスルフロン、プリミスルフロン、クロランスラム・メチル、グルホシネート、グリホセートおよびスルホセートなどからなる群)

【0002】

【従来の技術】

長年にわたる除草剤の研究開発の中から多種多様な薬剤が実用化され、これら除草剤は、雑草防除作業の省力化や農園芸用作物の生産性向上に寄与してきた。しかし、今日においても、より優れた除草特性を有する新規薬剤の開発が要望されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

有用作物に対して使用される除草剤は、土壌または茎葉に施用し、低薬量で十分な除草効果を示し、しかも作物・雑草間に高い選択性を発揮する薬剤であることが望まれる。

【0004】

【課題を解決するための手段】

本発明除草性組成物の一つの活性成分である式 [I] で表されるイソオキサゾ

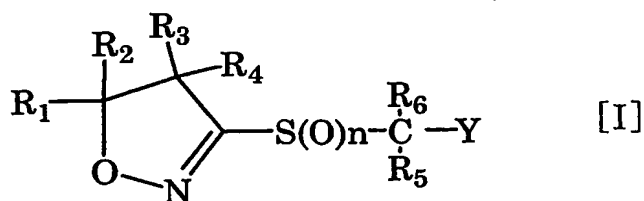
リン化合物は、イネ、コムギ、オオムギ、トウモロコシ、グレインソルガム、ダイズ、ワタ、テンサイ、芝、果樹等に安全で、それ自体で優れた除草効果を有している。

【0005】

本発明者らは、式 [I] で表されるイソオキサゾリン誘導体に、A項に示した従来から使用されている除草剤の一種以上を所定の割合で混合することにより、それぞれの除草効果が単に相加的に得られるのみならず、相乗的殺草効果が現れることを見出した。すなわち、二種以上の薬剤の混用により、各単剤による除草適用範囲に比べ除草スペクトラムが拡大されると同時に除草効果が早期に達成され、効果も持続し、さらに単品使用薬量より低薬量で十分な効果を発揮するとともに、イネ、コムギ、オオムギ、トウモロコシ、グレインソルガム、ダイズ、ワタ、テンサイ、芝、果樹等に対する安全性も確保され、1回の処理で十分な除草効果を発揮することを見出し、本発明を完成するに至った。(A項：アトラジン、シマジン、シアナジン、イソキサフルトール、メソトリオン、フルメツラム、イマゼタピル、イマザピル、ジカンバ、クロピラリド、プロスルフロン、ハロスルフロン・メチル、リムスルフロン、ペンタゾン、カルフェントラゾン・エチル、メトリブジン、チフェンスルフロン・メチル、ニコスルフロン、プリミスルフロン、クロランスラム・メチル、グルホシネート、グリホセートおよびスルホセートなどからなる群)

【0006】

【化2】



【0007】

[式中、

R¹及びR²は、同一又は異なって、水素原子、C1～C10アルキル基、C3～C

8シクロアルキル基又はC3～C8シクロアルキルC1～C3アルキル基を示すか、或いはR¹とR²とが一緒になって、これらの結合した炭素原子と共にC3～C7のスピロ環を示し、

R³及びR⁴は、同一又は異なって、水素原子、C1～C10アルキル基又はC3～C8シクロアルキル基を示すか、或いはR³とR⁴とが一緒になって、これらの結合した炭素原子と共にC3～C7のスピロ環を示し、さらにR¹、R²、R³及びR⁴はこれらの結合した炭素原子と共に5～8員環を形成することもでき、

R⁵及びR⁶は、同一又は相異なって、水素原子又はC1～C10アルキル基を示し、

Yは窒素原子、酸素原子及び硫黄原子より選択される任意のヘテロ原子を有する5～6員の芳香族ヘテロ環基又は芳香族ヘテロ縮合環基を示し、これらのヘテロ環基は置換基群 α より選択される、0～6個の同一又は相異なる基で置換されていてもよく、又、隣接したアルキル基同士、アルコキシ基同士、アルキル基とアルコキシ基、アルキル基とアルキルチオ基、アルキル基とアルキルスルホニル基、アルキル基とモノアルキルアミノ基又はアルキル基とジアルキルアミノ基が2個結合して1～4個のハロゲン原子で置換されてもよい5～8員環を形成されていてもよく、又、これらのヘテロ環基のヘテロ原子が窒素原子の時は酸化されてN-オキシドになってもよく、

nは0～2の整数を示す。

「置換基群 α 」

水酸基、チオール基、ハロゲン原子、C1～C10アルキル基、置換基群 β より選択される任意の基でモノ置換されたC1～C10アルキル基、C1～C4ハロアルキル基、C3～C8シクロアルキル基、C1～C10アルコキシ基、置換基群 γ より選択される任意の基でモノ置換されたC1～C10アルコキシ基、C1～C4ハロアルコキシ基、C3～C8シクロアルキルオキシ基、C3～C8シクロアルキルC1～C3アルキルオキシ基、C1～C10アルキルチオ基、置換基群 γ より選択される任意の基でモノ置換されたC1～C10アルキルチオ基、C1～C4ハロアルキルチオ基、C2～C6アルケニル基、C2～C6アルケニルオキシ基、C2～C6アルキニル基、C2～C6アルキニルオキシ基、C1～C10アルキルスルフィニル基、置換基群

γ より選択される任意の基でモノ置換されたC1～C10アルキルスルフィニル基、C1～C10アルキルスルホニル基、置換基群 γ より選択される任意の基でモノ置換されたC1～C10アルキルスルホニル基、C1～C4ハロアルキルスルフィニル基、置換基群 γ より選択される任意の基でモノ置換されたC1～C10アルキルスルホニルオキシ基、C1～C4ハロアルキルスルホニル基、C1～C10アルキルスルホニルオキシ基、C1～C4ハロアルキルスルホニルオキシ基、置換されていてもよいフェニル基、置換されていてもよいフェノキシ基、置換されていてもよいフェニルチオ基、置換されていてもよい芳香族ヘテロ環基、置換されていてもよい芳香族ヘテロ環オキシ基、置換されていてもよい芳香族ヘテロ環チオ基、置換されていてもよいフェニルスルフィニル基、置換されていてもよいフェニルスルホニル基、置換されていてもよい芳香族ヘテロ環スルホニル基、置換されていてもよいフェニルスルホニルオキシ基、アシル基、C1～C4ハロアルキルカルボニル基、置換されていてもよいベンジルカルボニル基、置換されていてもよいベンゾイル基、カルボキシ基、C1～C10アルコキシカルボニル基、置換されていてもよいベンジルオキシカルボニル基、置換されていてもよいフェノキシカルボニル基、シアノ基、カルバモイル基（該基の窒素原子は同一又は異なって、C1～C10アルキル基又は置換されていてもよいフェニル基で置換されていてもよい。）、C1～C6アシルオキシ基、C1～C4ハロアルキルカルボニルオキシ基、置換されていてもよいベンジルカルボニルオキシ基、置換されていてもよいベンゾイルオキシ基、ニトロ基、アミノ基（該基の窒素原子は同一又は異なって、C1～C10アルキル基、置換されていてもよいフェニル基、C1～C6アシル基、C1～C4ハロアルキルカルボニル基、置換されていてもよいベンジルカルボニル基、置換されていてもよいベンゾイル基、C1～C10アルキルスルホニル基、C1～C4ハロアルキルスルホニル基、置換されていてもよいベンジルスルホニル基又は置換されていてもよいフェニルスルホニル基で置換されていてもよい。）

「置換基群 β 」

水酸基、C3～C8シクロアルキル基（該基はハロゲン原子又はアルキル基で置換されてもよい）、C1～C10アルコキシ基、C1～C10アルキルチオ基、C1～C10アルキルスルホニル基、C1～C10アルコキシカルボニル基、C2～C6ハロアル

ケニル基、アミノ基（該基の窒素原子は同一又は異なって、C1～C10アルキル基、C1～C6アシル基、C1～C4ハロアルキルカルボニル基、C1～C10アルキルスルホニル基、C1～C4ハロアルキルスルホニル基で置換されていてもよい）、カルバモイル基（該基の窒素原子は同一又は異なって、C1～C10アルキル基で置換されていてもよい）、C1～C6アシル基、C1～C4ハロアルキルカルボニル基、C1～C10アルコキシイミノ基、シアノ基、置換されていてもよいフェニル基、置換されていてもよいフェノキシ基

「置換基群 γ 」

C1～C10アルコキシカルボニル基、置換されていてもよいフェニル基、置換されていてもよい芳香族ヘテロ環基、シアノ基、カルバモイル基（該基の窒素原子は同一又は異なって、C1～C10アルキル基で置換されていてもよい。）]で示されるイソオキサゾリン誘導体又はその塩と、A項から選ばれる一種以上の化合物とを有効成分として含有することを特徴とする除草剤組成物。（A項：アトラジン、シマジン、シアナジン、イソキサフルトール、メソトリオン、フルメツラム、イマゼタピル、イマザピル、ジカンバ、クロピラリド、プロスルフロン、ハロスルフロン・メチル、リムスルフロン、ベンタゾン、カルフェントラゾン・エチル、メトリブジン、チフェンスルフロン・メチル、ニコスルフロン、プリミスルフロン、クロランスラム・メチル、グルホシネート、グリホセートおよびスルホセートなどからなる群）

尚、本明細書において、用いられる用語の定義を以下に示す。

【0008】

C1～C10等の表記は、この場合ではこれに続く置換基の炭素数が、1～10であることを示している。

【0009】

ハロゲン原子とは、フッ素原子、塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子を示す。

【0010】

C1～C10アルキル基とは、特に限定しない限り、炭素数が1～10の直鎖又は分岐鎖状のアルキル基を示し、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル

基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、*n*-ヘキシル基、イソヘキシル基、3,3-ジメチルブチル基、ヘプチル基、又はオクチル基等を挙げることができる。

【0011】

C3~C8シクロアルキル基とは、炭素数が3~8のシクロアルキル基を示し、例えばシクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、又はシクロヘキシル基等を挙げることができる。

【0012】

C3~C8シクロアルキルC1~C3アルキル基（該基はハロゲン原子又はアルキル基で置換されてもよい）とは、特に限定しない限り同一又は異なって、ハロゲン原子1~4又はC1~C3アルキル基で置換されてもよいC3~C8シクロアルキル基により置換されたC1~C3アルキル基を示し、例えばシクロプロピルメチル基、1-シクロプロピルエチル基、2-シクロプロピルエチル基、1-シクロプロピルプロピル基、2-シクロプロピルプロピル基、3-シクロプロピルプロピル基、シクロブチルメチル基、シクロペンチルメチル基、シクロヘキシルメチル基、2-クロロシクロプロピルメチル基、2,2-ジクロロシクロプロピルメチル基、2-フルオロシクロプロピルメチル基、2,2-ジフルオロシクロプロピルメチル基、2-メチルシクロプロピルメチル基、2,2-ジメチルシクロプロピルメチル基、又は2-メチルシクロプロピルエチル基等を挙げることができる。

【0013】

C3~C8シクロアルキルC1~C3アルキル基とは、炭素数が3~8のシクロアルキル基により置換された炭素数1~3のアルキル基を示し、例えばシクロプロピルメチル基、1-シクロプロピルエチル基、2-シクロプロピルエチル基、1-シクロプロピルプロピル基、2-シクロプロピルプロピル基、3-シクロプロピルプロピル基、シクロブチルメチル基、シクロペンチルメチル基、又はシクロヘキシルメチル基等を挙げることができる。

【0014】

C1~C4ハロアルキル基とは、特に限定しない限り、同一又は異なって、ハロゲン原子1~9で置換されている炭素数が1~4の直鎖又は分岐鎖のアルキル基

を示し、例えばフルオロメチル基、クロロメチル基、ブロモメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、2,2-ジフルオロエチル基、2,2,2-トリフルオロエチル基、又はペンタフルオロエチル基等を挙げることができる。

【0015】

C2～C6アルケニル基とは、炭素数が2～6の直鎖又は分岐鎖のアルケニル基を示し、例えばエテニル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、イソプロペニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、又は2-ペンテニル基等を挙げることができる。

【0016】

C2～C6アルキニル基とは、炭素数が2～6の直鎖又は分岐鎖のアルキニル基を示し、例えばエチニル基、2-プロピニル基、1-メチル-2-プロピニル基、2-ブチニル基、3-ブチニル基、又は2-メチル-3-ブチニル基等を挙げることができる。

【0017】

C2～C6ハロアルケニル基とは、特に限定しない限り、同一又は異なって、ハロゲン原子1～4で置換されている炭素数が2～6の直鎖又は分岐鎖のアルケニル基を示し、例えば3-クロロ-2-プロペニル基、又は2-クロロ-2-プロペニル基等を挙げることができる。

【0018】

C1～C10アルコキシ基とは、アルキル部分が上記の意味である（アルキル）-O-基を示し、例えばメトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、tert-ブトキシ基、n-ブトキシ基、sec-ブトキシ基、又はイソブトキシ基等を挙げることができる。

【0019】

C1～C4ハロアルコキシ基とは、ハロアルキル部分が上記の意味である（ハロアルキル）-O-基を示し、例えばジフルオロメトキシ基、トリフルオロメトキシ基、2,2-ジフルオロエトキシ基、又は2,2,2-トリフルオロエトキシ基等を挙げることができる。

【0020】

C3～C8シクロアルキルオキシ基とは、シクロアルキル部分が上記の意味である（シクロアルキル）－O－基を示し、例えばシクロプロピルオキシ基、シクロブチルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、又はシクロヘキシルオキシ基等を挙げることができる。

【0021】

C3～C8シクロアルキルC1～C3アルキルオキシ基とは、シクロアルキルアルキル部分が上記の意味である（シクロアルキルアルキル）－O－基を示し、例えばシクロプロピルメトキシ基、1－シクロプロピルエトキシ基、2－シクロプロピルエトキシ基、1－シクロプロピルプロポキシ基、2－シクロプロピルプロポキシ基、3－シクロプロピルプロポキシ基、シクロブチルメトキシ基、シクロペンチルメトキシ基、又はシクロヘキシルメトキシ基等を挙げることができる。

【0022】

C2～C6アルケニルオキシ基及びC2～C6アルキニルオキシ基とは、アルケニル又はアルキニル部分が上記の意味である（アルケニル）－O－基、（アルキニル）－O－基を示し、例えば2－プロペニルオキシ基、又は2－プロピニルオキシ基等を挙げることができる。

【0023】

C1～C10アルコキシイミノ基とは、アルコキシ部分が上記の意味である（アルコキシ）－N＝基を示し、例えばメトキシイミノ基又はエトキシイミノ基等を挙げることができる。

【0024】

C1～C10アルキルチオ基、C1～C10アルキルスルフィニル基及びC1～C10アルキルスルホニル基とは、アルキル部分が上記の意味である（アルキル）－S－基、（アルキル）－SO－基、（アルキル）－SO₂－基を示し、例えばメチルチオ基、エチルチオ基、n－プロピルチオ基、イソプロピルチオ基、メチルスルフィニル基、メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、n－プロピルスルホニル基、又はイソプロピルスルホニル基等を挙げることができる。

【0025】

C1～C10アルキルスルホニルオキシ基とは、アルキルスルホニル部分が上記

の意味である（アルキルスルホニル）－O－基を示し、例えばメチルスルホニルオキシ基又はエチルスルホニルオキシ基等を挙げることができる。

【0026】

C1～C10アルコキシカルボニル基とは、アルコキシ部分が上記の意味である（アルコキシ）－CO－基を示し、例えばメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、n－プロポキシカルボニル基、又はイソプロポキシカルボニル基等を挙げることができる。

【0027】

C1～C6アシル基とは、炭素数1～6の直鎖又は分岐鎖状の脂肪族アシル基を示し、例えばホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、イソプロピオニル基、ブチリル基、又はピバロイル基等を挙げることができる。

【0028】

C1～C10アシルオキシ基とは、アシル部分が上記の意味である（アシル）－O－基、を示し、例えばアセトキシ基、プロピオニルオキシ基、イソプロピオニルオキシ基、又はピバロイルオキシ基等を挙げることができる。

【0029】

C1～C4ハロアルキルカルボニル基、C1～C4ハロアルキルチオ基及びC1～C4ハロアルキルスルホニル基とは、ハロアルキル部分が上記の意味である（ハロアルキル）－CO－基、（ハロアルキル）－S－基、（ハロアルキル）－SO₂－基を示し、例えばクロロアセチル基、トリフルオロアセチル基、ペンタフルオロプロピオニル基、ジフルオロメチルチオ基、トリフルオロメチルチオ基、クロロメチルスルホニル基、ジフルオロメチルスルホニル基、又はトリフルオロメチルスルホニル基等を挙げることができる。

【0030】

C1～C4ハロアルキルカルボニルオキシ基及びC1～C4ハロアルキルスルホニルオキシ基とは、ハロアルキルカルボニル部分及びハロアルキルスルホニル部分が上記の意味である（ハロアルキルカルボニル）－O－基、（ハロアルキルスルホニル）－O－基を示し、例えばクロロアセチルオキシ基、トリフルオロアセチルオキシ基、クロロメチルスルホニルオキシ基、又はトリフルオロメチルスルホ

ニルオキシ基等を挙げることができる。

【0031】

(置換されていてもよい) フェニル基、(置換されていてもよい) 芳香族ヘテロ環基、(置換されていてもよい) フェノキシ基、(置換されていてもよい) 芳香族ヘテロ環オキシ基、(置換されていてもよい) フェニルチオ基、(置換されていてもよい) 芳香族ヘテロ環チオ基、(置換されていてもよい) フェニルスルホニル基、(置換されていてもよい) フェニルスルホニルオキシ基、(置換されていてもよい) 芳香族ヘテロ環スルホニル基、(置換されていてもよい) ベンジルカルボニル基、(置換されていてもよい) ベンジルカルボニルオキシ基、(置換されていてもよい) ベンジルスルホニル基、(置換されていてもよい) ベンゾイル基、(置換されていてもよい) ベンゾイルオキシ基、(置換されていてもよい) ベンジルオキシカルボニル基又は(置換されていてもよい) フェノキシカルボニル基における「置換されていてもよい基」とは、例えばハロゲン原子、C1～C10アルキル基、C1～C4ハロアルキル基、C1～C10アルコキシアルキル基、C1～C10アルコキシ基、C1～C10アルキルチオ基、C1～C10アルキルスルホニル基、アシル基、C1～C10アルコキシカルボニル基、シアノ基、カルバモイル基(該基の窒素原子は同一又は異なって、C1～C10アルキル基で置換されていてもよい)、ニトロ基、又はアミノ基(該基の窒素原子は同一又は異なって、C1～C10アルキル基、C1～C6アシル基、C1～C4ハロアルキルカルボニル基、C1～C10アルキルスルホニル基、又はC1～C4ハロアルキルスルホニル基で置換されていてもよい)等で置換されていてもよいことを示す。

【0032】

窒素原子、酸素原子及び硫黄原子から任意に選択されるヘテロ原子を有する5員から6員の芳香族ヘテロ環基とは、例えばヘテロ原子を1から3個有するフリル基、チエニル基、ピロリル基、ピラゾリル基、イソキサゾリル基、イソチアゾリル基、オキサゾリル基、チアゾリル基、イミダゾリル基、ピリジル基、ピリダジニル基、ピリミジニル基、ピラジニル基、トリアジニル基、トリアゾリル基、オキサジアゾリル基又はチアジアゾリル基を挙げることができる。

【0033】

芳香族ヘテロ縮合環基とは、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子から任意に選択されるヘテロ原子を1～3個有する基を示し、例えばベンゾフリル基、ベンゾチエニル基、インドリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾチアゾリル基、ベンゾイミダゾリル基、ベンゾイソキサゾリル基、ベンゾイソチアゾリル基、インダゾリル基、キノリル基、イソキノリル基、フサラジニル基、キノキサリニル基、キナゾリニル基、シンノリニル基又はベンゾトリアゾリル基を挙げることができる。

【0034】

(置換されていてもよい) 芳香族ヘテロ環基、(置換されていてもよい) 芳香族ヘテロ環オキシ基、(置換されていてもよい) 芳香族ヘテロ環チオ基又は(置換されていてもよい) 芳香族ヘテロ環スルホニル基の芳香族ヘテロ環とは、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子から任意に選択されるヘテロ原子を1～3個有する5～6員の基を示し、例えばフリル基、チエニル基、ピロリル基、ピラゾリル基、イソキサゾリル基、イソチアゾリル基、オキサゾリル基、チアゾリル基、イミダゾリル基、ピリジル基、ピリダジニル基、ピリミジニル基、ピラジニル基、トリアジニル基、トリアゾリル基、オキサジアゾリル基又はチアジアゾリル基を挙げることができる。

【0035】

薬理上許容される塩とは、一般式 [I] を有する化合物において、水酸基、カルボキシル基又はアミノ基等がその構造中に存在する場合に、これらと金属もしくは有機塩基との塩又は鉍酸もしくは有機酸との塩であり、金属としてはナトリウム又はカリウム等のアルカリ金属或いはマグネシウム又はカルシウム等のアルカリ土類金属を挙げることができ、有機塩基としてはトリエチルアミン又はジイソプロピルアミン等を挙げることができ、鉍酸としては塩酸又は硫酸等を挙げることができ、有機酸としては酢酸、メタンスルホン酸又はp-トルエンスルホン酸等を挙げることができる。

【0036】

上記した一般式 [I] の中で好ましくは、 R^1 及び R^2 が、同一又は異なってメチル基又はエチル基であり、

R³、R⁴、R⁵及びR⁶が水素原子であり、

n が2の整数であり、

Yがチオフェン-3-イル基（ここで該基の2位及び4位は、ハロゲン原子、アルキル基、ハロアルキル基、アルコキシアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、ハロアルコキシ基、アシル基、ハロアルキルカルボニル基、アルコキシカルボニル基、シアノ基又はカルバモイル基（該基の窒素原子は同一又は異なってアルキル基で置換されていてもよい）が必ず置換する。）

ピラゾール-4-イル基（ここで該基の3位及び5位は、ハロゲン原子、アルキル基、ハロアルキル基、アルコキシアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、ハロアルコキシ基、シクロアルキルアルキルオキシ基、置換されていてもよいフェノキシ基、アルキルチオ基、アルキルスルホニル基、アシル基、ハロアルキルカルボニル基、アルコキシカルボニル基、シアノ基又はカルバモイル基（該基の窒素原子は同一又は異なってアルキル基で置換されていてもよい）が、さらに1位に水素原子、アルキル基、置換基群βより選択される任意の基でモノ置換されたアルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルキルスルホニル基、置換基群γより選択される任意の基でモノ置換されたアルキルスルホニル基、ハロアルキルスルホニル基、置換されていてもよいフェニル基、置換されていてもよい芳香族ヘテロ環基、置換されていてもよいフェニルスルホニル基、置換されていてもよい芳香族ヘテロスルホニル基、アシル基、ハロアルキルカルボニル基、置換されていてもよいベンジルカルボニル基、置換されていてもよいベンゾイル基、アルコキシカルボニル基、置換されていてもよいベンジルオキシカルボニル基、置換されていてもよいフェノキシカルボニル基又はカルバモイル基（該基の窒素原子は同一又は異なって、アルキル基又は置換されていてもよいフェニル基で置換されていてもよい）が必ず置換する。）

ピラゾール-5-イル基（ここで該基の4位はハロゲン原子、アルキル基、ハロアルキル基、アルコキシアルキル基、ハロアルコキシ基、アシル基、ハロアルキルカルボニル基、アルコキシカルボニル基、シアノ基又はカルバモイル基（該基の窒素原子は同一又は異なってアルキル基で置換されていてもよい）が、さらに

1位は水素原子、アルキル基、置換基群 β より選択される任意の基でモノ置換されたアルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基又は置換されていてもよいフェニル基が必ず置換する。）、

イソオキサゾール-4-イル基（該基の3位及び5位は、ハロゲン原子、アルキル基、ハロアルキル基、アルコキシアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、ハロアルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルスルホニル基、アシル基、ハロアルキルカルボニル基、アルコキシカルボニル基、シアノ基又はカルバモイル基（該基の窒素原子は同一又は異なってアルキル基で置換されていてもよい）が必ず置換する。）、

イソチアゾール-4-イル基（該基の3位及び5位は、ハロゲン原子、アルキル基、ハロアルキル基、アルコキシアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、ハロアルコキシ基、置換されていてもよいフェノキシ基、アルキルチオ基、アルキルスルホニル基、アシル基、ハロアルキルカルボニル基、アルコキシカルボニル基、シアノ基、カルバモイル基（該基の窒素原子は同一又は異なってアルキル基で置換されていてもよい）が必ず置換する。）、

ピリジン-3-イル基（該基の2位及び4位は、ハロゲン原子、アルキル基、ハロアルキル基、アルコキシアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、ハロアルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルスルホニル基、アシル基、ハロアルキルカルボニル基、アルコキシカルボニル基、シアノ基又はカルバモイル基（該基の窒素原子は同一又は異なってアルキル基で置換されていてもよい）が必ず置換する。）、或いは

ピリミジン-5-イル基（該基の4位および6位は、ハロゲン原子、アルキル基、ハロアルキル基、アルコキシアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、ハロアルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルスルホニル基、アシル基、ハロアルキルカルボニル基、アルコキシカルボニル基、シアノ基又はカルバモイル基（該基の窒素原子は同一又は異なってアルキル基で置換されていてもよい）が必ず置換する。）であるイソオキサゾリン誘導体又はその塩と、A項から選ばれる一種以上の化合物とを有効成分として含有することを特徴とする除草剤組成物。（
A項：アトラジン、シマジン、シアナジン、イソキサフルトール、メソトリオン

、フルメツラム、イマゼタピル、イマザピル、ジカンバ、クロピラリド、プロスルフロン、ハロスルフロン・メチル、リムスルフロン、ペンタゾン、カルフェントラゾン・エチル、メトリブジン、チフェンスルフロン・メチル、ニコスルフロン、プリミスルフロン、クロランスラム・メチル、グルホシネート、グリホセートおよびスルホセートなどからなる群)

【0037】

【発明の実施の形態】

本発明組成物は、各成分の相対的活性にもよるが、一般的には、光合成阻害剤 1 重量部当り、上記式 [I] で表される化合物を、0.001～50 重量部、好ましくは、0.001～10 重量部含んでいる。

【0038】

本発明組成物の一つの活性成分は、式 [I] で表される化合物であり、それ自体単独でも優れた除草活性を有する。

【0039】

特に、イネ、コムギ、オオムギ、トウモロコシ、グレインソルガム、ダイズ、ワタ、テンサイ、芝、果樹等に薬害が少なく、畑地において問題となる種々の雑草、例えばイヌビエ、メヒシバ、エノコログサ、スズメノカタビラ、ジョンソングラス、ノスズメノテッポウ、野生エンバク等のイネ科雑草をはじめ、オオイヌタデ、アオビユ、シロザ、ハコベ、イチビ、アメリカキンゴジカ、アメリカツノクサネム、ブタクサ、アサガオの広葉雑草、ハマスゲ、キハマスゲ、ヒメクグ、カヤツリグサ、コゴメガヤツリ等の多年生および 1 年生カヤツリグサ科雑草の発芽前から生育期の広い範囲にわたって優れた除草効果を発揮する。

【0040】

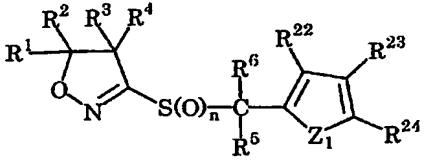
更に、水田に発生するタイヌビエ、タマガヤツリ、コナギ、アゼナ等の 1 年生雑草及びミズガヤツリ、クログワイ、ホタルイ等の多年生雑草についても発芽前から生育期の広い範囲にわたって低薬量で防除することができる。

【0041】

本発明組成物に使用することができる、式 [I] で表される化合物の代表例を表 1 から表 14 に示すが、これらに限定されるものではない。

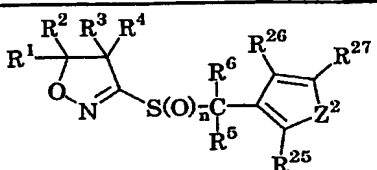
【0042】

【表1】

													
化合物 番号	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	n	R ⁵	R ⁶	Z ₁	R ²²	R ²³	R ²⁴	融点(℃) 又は 屈折率 (n _D ²⁰)	
1-0001	Me	Me	H	H	2	H	H	S	Me	H	H	66-68	
1-0002	Me	Me	H	H	2	H	H	S	Cl	Me	H	87-88	
1-0003	Me	Me	H	H	2	H	H	S	H	H	Me	95-97	
1-0004	Me	Me	H	H	2	H	H	S	Cl	H	H	70-72	
1-0005	Me	Me	H	H	2	H	H	S	H	H	Cl	118-119	
1-0006	Me	Me	H	H	2	H	H	O	H	H	H	測定不可	
1-0007	Me	Me	H	H	2	H	H	O	H	H	C(=O)OMe	124-125	

【0043】

【表 2】

												
化合物 番号	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	n	R ⁵	R ⁶	Z ²	R ²⁵	R ²⁶	R ²⁷	融点(℃) 又は 屈折率(n _D ²⁰)
2-0001	Me	Me	H	H	2	H	H	S	Me	C(=NOMe)Me	Me	95-96
2-0002	Me	Me	H	H	0	H	H	S	Me	C(=NOMe)Me	Me	
2-0003	Me	Me	H	H	2	H	H	S	H	H	H	99-101
2-0004	Me	Me	H	H	2	H	H	S	H	OMe	H	96-97
2-0005	Me	Me	H	H	2	H	H	S	Cl	H	Cl	125-127
2-0006	Me	Me	H	H	2	H	H	S	Cl	Cl	Cl	158-160
2-0007	Me	Me	H	H	2	H	H	S	Me	Me	Me	117-117
2-0008	Me	Me	H	H	2	H	H	S	Me	C(=O)Me	Me	146-148
2-0009	Me	Me	H	H	2	H	H	S	Ph	C(=O)Me	Me	1.5730
2-0010	Me	Me	H	H	2	H	H	S	Ph	C(=NOMe)Me	Me	129-131
2-0011	Me	Me	H	H	2	H	H	S	Cl	C(=O)OMe	Cl	157-158
2-0012	Me	Me	H	H	2	H	H	S	Cl	C(=O)NHMe	Cl	178-180
2-0013	Me	Me	H	H	2	H	H	O	H	H	H	58-61
2-0014	Me	Me	H	H	2	H	H	O	Me	H	Cl	180-181

【 0 0 4 4 】

【表 3】

化合物 番号	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	n	R ⁵	R ⁶	R ²⁹	R ²⁸	R ³⁰	融点(℃)又は 屈折率(n _D ²⁰)
3-0001	Me	Me	H	H	0	H	H	CF ₃	Ph	Cl	89-90
3-0002	Me	Me	H	H	2	H	H	CF ₃	Ph	Cl	132-133
3-0003	Me	Me	H	H	1	H	H	Ph	Me	Cl	測定不可
3-0004	Me	Me	H	H	2	H	H	CF ₃	Ph	SO ₂ Et	158-160
3-0005	Me	Me	H	H	2	H	H	CF ₃	Ph	N(Me) ₂	150-151
3-0006	Me	Me	H	H	0	H	H	CF ₃	Bu-t	Cl	79-81
3-0007	Me	Me	H	H	0	H	H	CF ₃	H	Cl	120-122
3-0008	Me	Me	H	H	0	H	H	CF ₃	CHF ₂	Cl	41-42
3-0009	Me	Me	H	H	0	H	H	Cl	CHF ₂	CF ₃	89-90
3-0010	Me	Me	H	H	2	H	H	CF ₃	CHF ₂	Cl	126-127
3-0011	Me	Me	H	H	2	H	H	Cl	CHF ₂	CF ₃	136-137
3-0012	Me	Me	H	H	2	H	H	OEt	Me	CF ₃	124-125
3-0013	Me	Me	H	H	2	H	H	CF ₃	Me	OMe	113-114
3-0014	Me	Me	H	H	2	H	H	CF ₃	Me	O(2-Cl)Ph	67-70
3-0015	Me	Me	H	H	2	H	H	CF ₃	Me	OPen-c	113-114
3-0016	Me	Me	H	H	2	H	H	CF ₃	Me	CN	105-108
3-0017	Me	Me	H	H	2	H	H	Cl	Et	Cl	105-107
3-0018	Me	Me	H	H	2	H	H	CHF ₂	Me	Cl	78-79
3-0019	Me	Me	H	H	2	H	H	CF ₃	-(CH ₂) ₃ O-		151-152
3-0020	Me	Me	H	H	0	H	H	CHF ₂	Me	Cl	1.5183
3-0021	Me	Me	H	H	0	H	H	CF ₃	Ph	F	
3-0022	Me	Me	H	H	0	H	H	CF ₃	Ph	SEt	
3-0023	Me	Me	H	H	0	H	H	CF ₃	Ph	N(Me) ₂	
3-0024	Me	Me	H	H	0	H	H	OMe	Me	CF ₃	
3-0025	Me	Me	H	H	0	H	H	OH	Me	CF ₃	
3-0026	Me	Me	H	H	0	H	H	OEt	Me	CF ₃	
3-0027	Me	Me	H	H	0	H	H	CF ₃	Me	F	
3-0028	Me	Me	H	H	0	H	H	CF ₃	Me	OMe	
3-0029	Me	Me	H	H	0	H	H	CF ₃	Me	O(2-Cl)Ph	
3-0030	Me	Me	H	H	0	H	H	CF ₃	Me	OPen-c	
3-0031	Me	Me	H	H	0	H	H	CF ₃	Me	CN	
3-0032	Me	Me	H	H	0	H	H	Cl	Et	Cl	
3-0033	Me	Me	H	H	0	H	H	CF ₃	-(CH ₂) ₃ O-		
3-0034	Me	Me	H	H	2	H	H	CF ₃	H	Cl	138-140

【0045】

【表 4】

化合物 番 号	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	n	R ⁵	R ⁶	R ²⁹	R ²⁸	R ³⁰	融点(℃)又は 屈折率(n _D ²⁰)
3-0035	Me	Me	H	H	2	H	H	H	Me	Cl	105-106
3-0036	Me	Me	H	H	2	H	H	Me	Me	Me	148-150
3-0037	Me	Me	H	H	2	H	H	Me	Me	Cl	99-101
3-0038	Me	Me	H	H	2	H	H	Cl	Me	Cl	143-145
3-0039	Me	Me	H	H	2	H	H	CF ₃	Me	Cl	115-116
3-0040	Me	Me	H	H	2	H	H	Cl	Me	CF ₃	120-122
3-0041	Me	Me	H	H	2	H	H	CF ₃	Me	F	79-82
3-0042	Me	Me	H	H	2	H	H	CF ₃	Me	OH	90-92
3-0043	Me	Me	H	H	2	H	H	OMe	Me	CF ₃	125-126
3-0044	Me	Me	H	H	2	H	H	CF ₃	Me	OEt	92-94
3-0045	Me	Me	H	H	2	H	H	CF ₃	Me	OPr-i	69-71
3-0046	Me	Me	H	H	2	H	H	CF ₃	Me	OPr	82-83
3-0047	Me	Me	H	H	2	H	H	CF ₃	Me	OBu-t	86-89
3-0048	Me	Me	H	H	2	H	H	CF ₃	Me	OBu	61-62
3-0049	Me	Me	H	H	2	H	H	CF ₃	Me	OHex-c	124-125
3-0050	Me	Me	H	H	2	H	H	CF ₃	Me	OCH ₂ Pr-c	93-94
3-0051	Me	Me	H	H	2	H	H	CF ₃	Me	OCH ₂ Pen-c	112-113
3-0052	Me	Me	H	H	2	H	H	CF ₃	Me	OCH ₂ Hex-c	56-59
3-0053	Me	Me	H	H	2	H	H	CF ₃	Me	OCH ₂ C≡CH	92-93
3-0054	Me	Me	H	H	2	H	H	CF ₃	Me	OCHF ₂	129-130
3-0055	Me	Me	H	H	2	H	H	OCHF ₂	Me	CF ₃	測定不可
3-0056	Me	Me	H	H	2	H	H	CF ₃	Me	OCH ₂ CHF ₂	89-91
3-0057	Me	Me	H	H	2	H	H	CF ₃	Me	OCH ₂ CF ₃	93-95
3-0058	Me	Me	H	H	2	H	H	CF ₃	Me	OCH ₂ CN	1.4872
3-0059	Me	Me	H	H	2	H	H	CF ₃	Me	OCH ₂ Ph	79-81
3-0060	Me	Me	H	H	2	H	H	CF ₃	Me	OPh	122-123
3-0061	Me	Me	H	H	2	H	H	CF ₃	Me	O(3-Cl)Ph	測定不可
3-0062	Me	Me	H	H	2	H	H	CF ₃	Me	O(3-OMe)Ph	1.5059
3-0063	Me	Me	H	H	2	H	H	CF ₃	Me	O(4-Cl)Ph	68-69
3-0064	Me	Me	H	H	2	H	H	CF ₃	Me	O(4-Me)Ph	132-133
3-0065	Me	Me	H	H	2	H	H	CF ₃	Me	O(4-OMe)Ph	115-117
3-0066	Me	Me	H	H	2	H	H	CF ₃	Me	OC(=O)Me	130-131
3-0067	Me	Me	H	H	2	H	H	CF ₃	Me	SO ₂ Me	168-169
3-0068	Me	Me	H	H	2	H	H	CF ₃	Me	SEt	100-102
3-0069	Me	Me	H	H	2	H	H	CF ₃	Me	SO ₂ Et	107-108
3-0070	Me	Me	H	H	2	H	H	CF ₃	Me	SO ₂ Ph	166-168
3-0071	Me	Me	H	H	2	H	H	CF ₃	Me	Me	105-107
3-0072	Me	Me	H	H	2	H	H	Ph	Me	Cl	127-129
3-0073	Me	Me	H	H	2	H	H	CF ₃	Et	Cl	111-112

【 0 0 4 6 】

【表 5】

化合物 番号	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	n	R ⁵	R ⁶	R ²⁹	R ²⁸	R ³⁰	融点(℃)又は 屈折率(n _D ²⁰)
3-0074	Me	Me	H	H	2	H	H	Cl	Et	CF ₃	112-114
3-0075	Me	Me	H	H	2	H	H	CF ₃	Pr-i	Cl	157-158
3-0076	Me	Me	H	H	2	H	H	Cl	Pr-i	CF ₃	135-136
3-0077	Me	Me	H	H	2	H	H	CF ₃	Pr	Cl	89-90
3-0078	Me	Me	H	H	2	H	H	Cl	Pr	CF ₃	111-113
3-0079	Me	Me	H	H	2	H	H	CF ₃	Bu-t	H	101-103
3-0080	Me	Me	H	H	2	H	H	CF ₃	Bu-t	Cl	118-119
3-0081	Me	Me	H	H	2	H	H	CF ₃	Bu-s	Cl	110-112
3-0082	Me	Me	H	H	2	H	H	Cl	Bu-s	CF ₃	110-111
3-0083	Me	Me	H	H	2	H	H	CF ₃	Bu-i	Cl	96-98
3-0084	Me	Me	H	H	2	H	H	Cl	Bu-i	CF ₃	140-141
3-0085	Me	Me	H	H	2	H	H	CF ₃	Bu	Cl	89-90
3-0086	Me	Me	H	H	2	H	H	Cl	Bu	CF ₃	108-110
3-0087	Me	Me	H	H	2	H	H	CF ₃	CH ₂ Ph	Cl	132-133
3-0088	Me	Me	H	H	2	H	H	Cl	CH ₂ Ph	CF ₃	118-120
3-0089	Me	Me	H	H	2	H	H	CF ₃	Pen-c	Cl	130-131
3-0090	Me	Me	H	H	2	H	H	Cl	Pen-c	CF ₃	147-148
3-0091	Me	Me	H	H	2	H	H	CF ₃	Hex-c	Cl	151-152
3-0092	Me	Me	H	H	2	H	H	CF ₃	CH ₂ Pr-c	Cl	93-95
3-0093	Me	Me	H	H	2	H	H	Cl	CH ₂ Pr-c	CF ₃	129-130
3-0094	Me	Me	H	H	2	H	H	CF ₃	1-cyclopropylethyl	Cl	87-89
3-0095	Me	Me	H	H	2	H	H	Cl	1-cyclopropylethyl	CF ₃	121-123
3-0096	Me	Me	H	H	2	H	H	CF ₃	CH ₂ (2-Methylcyclopropyl)	Cl	102-103
3-0097	Me	Me	H	H	2	H	H	Cl	CH ₂ (2-Methylcyclopropyl)	CF ₃	118-119
3-0098	Me	Me	H	H	2	H	H	CF ₃	CH ₂ Bu-c	Cl	94-96
3-0099	Me	Me	H	H	2	H	H	Cl	CH ₂ Bu-c	CF ₃	141-142
3-0100	Me	Me	H	H	2	H	H	CF ₃	CH ₂ Pen-c	Cl	127-129
3-0101	Me	Me	H	H	2	H	H	Cl	CH ₂ Pen-c	CF ₃	146-149
3-0102	Me	Me	H	H	2	H	H	CF ₃	CH ₂ Hex-c	Cl	152-154
3-0103	Me	Me	H	H	2	H	H	Cl	CH ₂ Hex-c	CF ₃	115-117
3-0104	Me	Me	H	H	2	H	H	CF ₃	CH ₂ CH=CH ₂	Cl	78-80
3-0105	Me	Me	H	H	2	H	H	Cl	CH ₂ CH=CH ₂	CF ₃	105-106
3-0106	Me	Me	H	H	2	H	H	CF ₃	CH ₂ C≡CH	Cl	73-74
3-0107	Me	Me	H	H	2	H	H	Cl	CH ₂ C≡CH	CF ₃	108-109
3-0108	Me	Me	H	H	2	H	H	CF ₃	CHMeC≡CH	Cl	95-96
3-0109	Me	Me	H	H	2	H	H	Cl	CHMeC≡CH	CF ₃	116-118
3-0110	Me	Me	H	H	2	H	H	CF ₃	CH ₂ C≡CMe	Cl	114-115
3-0111	Me	Me	H	H	2	H	H	Cl	CH ₂ C≡CMe	CF ₃	115-116
3-0112	Me	Me	H	H	2	H	H	CF ₃	CHF ₂	OMe	72-74

【0047】

【表 6】

化合物 番号	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	n	R ⁵	R ⁶	R ²⁹	R ²⁸	R ³⁰	融点(°C)又は 屈折率(n _D ²⁰)
3-0113	Me	Me	H	H	2	H	H	OMe	CHF ₂	CF ₃	108-109
3-0114	Me	Me	H	H	2	H	H	CF ₃	CH ₂ CHF ₂	Cl	99-100
3-0115	Me	Me	H	H	2	H	H	Cl	CH ₂ CHF ₂	CF ₃	107-109
3-0116	Me	Me	H	H	2	H	H	CF ₃	CH ₂ CF ₃	Cl	135-136
3-0117	Me	Me	H	H	2	H	H	Cl	CH ₂ CF ₃	CF ₃	112-115
3-0118	Me	Me	H	H	2	H	H	CF ₃	CH ₂ OMe	Cl	87-89
3-0119	Me	Me	H	H	2	H	H	Cl	CH ₂ OMe	CF ₃	125-128
3-0120	Me	Me	H	H	2	H	H	CF ₃	CH ₂ OEt	Cl	97-98
3-0121	Me	Me	H	H	2	H	H	Cl	CH ₂ OEt	CF ₃	128-129
3-0122	Me	Me	H	H	2	H	H	CF ₃	CH ₂ CH ₂ OH	Cl	79-81
3-0123	Me	Me	H	H	2	H	H	Cl	CH ₂ CH ₂ OH	CF ₃	93-94
3-0124	Me	Me	H	H	2	H	H	CF ₃	CH ₂ CH ₂ OMe	Cl	102-104
3-0125	Me	Me	H	H	2	H	H	Cl	CH ₂ CH ₂ OMe	CF ₃	118-119
3-0126	Me	Me	H	H	2	H	H	CF ₃	CH ₂ CH ₂ OEt	Cl	56-59
3-0127	Me	Me	H	H	2	H	H	Cl	CH ₂ CH ₂ OEt	CF ₃	118-119
3-0128	Me	Me	H	H	2	H	H	CF ₃	CH ₂ SMe	Cl	103-105
3-0129	Me	Me	H	H	2	H	H	Cl	CH ₂ SMe	CF ₃	128-129
3-0130	Me	Me	H	H	2	H	H	CF ₃	CH ₂ SO ₂ Me	Cl	157-159
3-0131	Me	Me	H	H	2	H	H	Cl	CH ₂ SO ₂ Me	CF ₃	165-166
3-0132	Me	Me	H	H	2	H	H	CF ₃	CH ₂ CH ₂ SO ₂ Me	Cl	155-157
3-0133	Me	Me	H	H	2	H	H	Cl	CH ₂ CH ₂ SO ₂ Me	CF ₃	166-168
3-0134	Me	Me	H	H	2	H	H	CF ₃	CH ₂ CN	Cl	128-129
3-0135	Me	Me	H	H	2	H	H	Cl	CH ₂ CN	CF ₃	117-118
3-0136	Me	Me	H	H	2	H	H	CF ₃	CH ₂ C(=O)OEt	Cl	127-129
3-0137	Me	Me	H	H	2	H	H	Cl	CH ₂ C(=O)OEt	CF ₃	143-145
3-0138	Me	Me	H	H	2	H	H	CF ₃	CH ₂ C(=O)NH ₂	Cl	173-174
3-0139	Me	Me	H	H	2	H	H	Cl	CH ₂ C(=O)NH ₂	CF ₃	182-183
3-0140	Me	Me	H	H	2	H	H	CF ₃	CH ₂ C(=O)N(Me) ₂	Cl	142-143
3-0141	Me	Me	H	H	2	H	H	Cl	CH ₂ C(=O)N(Me) ₂	CF ₃	181-182
3-0142	Me	Me	H	H	2	H	H	CF ₃	CH ₂ C(=O)Me	Cl	148-149
3-0143	Me	Me	H	H	2	H	H	Cl	CH ₂ C(=O)Me	CF ₃	163-164
3-0144	Me	Me	H	H	2	H	H	CF ₃	CH ₂ CH ₂ C(=O)Me	Cl	89-91
3-0145	Me	Me	H	H	2	H	H	Me	Ph	Me	140-141
3-0146	Me	Me	H	H	2	H	H	Me	Ph	Cl	124-125
3-0147	Me	Me	H	H	2	H	H	Et	Ph	Cl	112-113
3-0148	Me	Me	H	H	2	H	H	Pr	Ph	Cl	122-123
3-0149	Me	Me	H	H	2	H	H	Pr-i	Ph	Cl	116-117
3-0150	Me	Me	H	H	2	H	H	Bu-t	Ph	Cl	100-102
3-0151	Me	Me	H	H	2	H	H	CF ₃	Ph	H	111-112

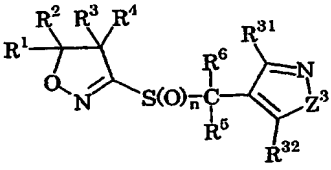
【0048】

【表 7】

化合物 番号	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	n	R ⁵	R ⁶	R ²⁹	R ²⁸	R ³⁰	融点(℃)又は 屈折率(n _D ²⁰)
3-0152	Me	Me	H	H	2	H	H	CF ₃	Ph	Me	129-132
3-0153	Me	Me	H	H	2	H	H	CF ₃	Ph	CF ₃	112-113
3-0154	Me	Me	H	H	2	H	H	CF ₃	Ph	F	90-91
3-0155	Me	Me	H	H	2	H	H	CF ₃	Ph	OMe	104-106
3-0156	Me	Me	H	H	2	H	H	CF ₃	Ph	OE _t	129-131
3-0157	Me	Me	H	H	2	H	H	CF ₃	Ph	OPr-i	86-88
3-0158	Me	Me	H	H	2	H	H	CF ₃	Ph	OPr	117-118
3-0159	Me	Me	H	H	2	H	H	CF ₃	Ph	OBu-t	105-108
3-0160	Me	Me	H	H	2	H	H	CF ₃	Ph	OCHF ₂	90-92
3-0161	Me	Me	H	H	2	H	H	CF ₃	Ph	SO ₂ Me	167-168
3-0162	Me	Me	H	H	2	H	H	CF ₃	Ph	CN	113-115
3-0163	Me	Me	H	H	2	H	H	CF ₃	(2-Cl)Ph	Cl	153-154
3-0164	Me	Me	H	H	2	H	H	CF ₃	(3-Cl)Ph	Cl	106-107
3-0165	Me	Me	H	H	2	H	H	CF ₃	(4-Cl)Ph	Cl	142-143
3-0166	Me	Me	H	H	2	H	H	CF ₃	(4-F)Ph	Cl	135-138
3-0167	Me	Me	H	H	2	H	H	CF ₃	(4-OMe)Ph	Cl	136-138
3-0168	Me	Me	H	H	2	H	H	CF ₃	(4-Me)Ph	Cl	129-130
3-0169	Me	Me	H	H	2	H	H	CF ₃	(4-NO ₂)Ph	Cl	145-147
3-0170	Me	Me	H	H	2	H	H	CF ₃	(4-CN)Ph	Cl	91-93
3-0171	Me	Me	H	H	2	H	H	CF ₃	(4-C(=O)Me)Ph	Cl	133-135
3-0172	Me	Me	H	H	2	H	H	CF ₃	(4-C(=O)OMe)Ph	Cl	121-124
3-0173	Me	Me	H	H	2	H	H	CF ₃	Pyrimidin-2-yl	Cl	148-150
3-0174	Me	Me	H	H	2	H	H	CF ₃	4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl	Cl	117-118
3-0175	Me	Me	H	H	2	H	H	CF ₃	SO ₂ Me	Cl	146-148
3-0176	Me	Me	H	H	2	H	H	CF ₃	SO ₂ Ph	Cl	145-148
3-0177	Me	Me	H	H	2	H	H	CF ₃	C(=O)Me	Cl	130-131
3-0178	Me	Me	H	H	2	H	H	CF ₃	C(=O)Ph	Cl	114-117
3-0179	Me	Me	H	H	2	H	H	CF ₃	C(=O)OMe	Cl	104-106
3-0180	Me	Et	H	H	2	H	H	CF ₃	Me	Cl	108-110
3-0181	Me	Me	H	H	0	H	H	CHF ₂	Me	Cl	1.5183
3-0182	Me	Me	H	H	0	H	H	Ph	Me	Cl	76-77
3-0183	Me	Me	H	H	0	H	H	CF ₃	Bu-t	OMe	1.4831
3-0184	Me	Me	H	H	0	H	H	CF ₃	CH ₂ C(=O)NH ₂	Cl	179-180
3-0185	Me	Me	H	H	0	H	H	Me	Ph	Cl	58-60
3-0186	Me	Me	H	H	0	H	H	CF ₃	Me	Cl	
3-0187	Me	Me	H	H	0	H	H	CF ₃	Me	OCHF ₂	
3-0188	Me	Me	H	H	2	H	H	CF ₃	Me	OCHF ₂	129-130
3-0189	Me	Me	H	H	0	H	H	CF ₃	Et	OCHF ₂	
3-0190	Me	Me	H	H	2	H	H	CF ₃	Et	OCHF ₂	98-100

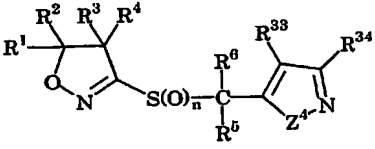
【0049】

【表 8】

											
化合物 番号	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	n	R ⁵	R ⁶	Z ³	R ³¹	R ³²	融点(℃) 又は 屈折率 (n _D ²⁰)
4-0001	Me	Me	H	H	2	H	H	O	CF ₃	Me	135-136
4-0002	Me	Me	H	H	2	H	H	S	Me	Cl	113-114
4-0003	Me	Me	H	H	0	H	H	O	CF ₃	Me	
4-0004	Me	Me	H	H	0	H	H	S	Me	Cl	
4-0005	Me	Me	H	H	2	H	H	O	Me	Me	178-179
4-0006	Me	Me	H	H	2	H	H	O	CF ₃	OEt	89-91
4-0007	Me	Me	H	H	2	H	H	O	Ph	Me	81-83
4-0008	Me	Me	H	H	2	H	H	S	Me	OEt	109-111

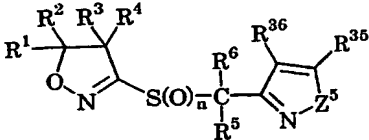
【0050】

【表 9】

											
化合物 番号	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	n	R ⁵	R ⁶	Z ⁴	R ³³	R ³⁴	融点(℃)又は 屈折率(n _D ²⁰)
5-0001	Me	Me	H	H	2	H	H	NMe	Cl	Me	114-115
5-0002	Me	Me	H	H	2	H	H	NMe	Cl	Et	107-108
5-0003	Me	Me	H	H	2	H	H	NMe	CF ₃	H	142-143
5-0004	Me	Me	H	H	2	H	H	NCHF ₂	-(CH ₂) ₄ -		123-125
5-0005	Me	Me	H	H	2	H	H	NPh	OEt	Me	1.5397
5-0006	Me	Me	H	H	2	H	H	NPh	OCHF ₂	Me	1.5339
5-0007	Me	Me	H	H	2	H	H	NPh	CF ₃	H	99-101
5-0008	Me	Me	H	H	2	H	H	NPh	OCH ₂ CH=CH ₂	Me	87-90
5-0009	Me	Me	H	H	1	H	H	NPh	OCH ₂ CH=CH ₂	Me	1.5702

【0051】

【表10】

											
化合物 番号	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	n	R ⁵	R ⁶	Z ⁵	R ³⁵	R ³⁶	融点(℃)又は 屈折率(n _D ²⁰)
6-0001	Me	Me	H	H	2	H	H	NCHF ₂	-(CH ₂) ₄ -		測定不可
6-0002	Me	Me	H	H	2	H	H	NPh	H	OE _t	107-108
6-0003	Me	Me	H	H	2	H	H	NPh	H	OCHF ₂	1.5383
6-0004	Me	Me	H	H	2	H	H	O	Me	H	100-102
6-0005	Me	Me	H	H	0	H	H	NCHF ₂	-(CH ₂) ₄ -		1.5264

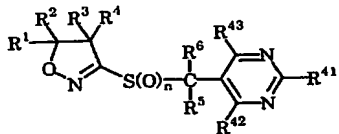
【0052】

【表11】

化合物 番号	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	n	R ⁵	R ⁶	R ³⁷	R ³⁸	R ³⁹	R ⁴⁰	融点(℃)又は 屈折率(n _D ²⁰)
7-0001	Me	Me	H	H	2	H	H	H	CF ₃	H	H	- 77-80
7-0002	Me	Me	H	H	2	H	H	H	CF ₃	H	H	N-oxide 114-116
7-0003	Me	Me	H	H	0	H	H	H	CF ₃	H	H	-
7-0004	Me	Me	H	H	2	H	H	H	H	H	H	- 130-131
7-0005	Me	Me	H	H	2	H	H	H	H	H	H	N-oxide 166-168
7-0006	Me	Me	H	H	2	H	H	Cl	Ph	H	H	- 118-120
7-0007	Me	Me	H	H	2	H	H	OMe	Ph	H	H	- 105-106
7-0008	Me	Me	H	H	2	H	H	Cl	Me	H	H	- 115-116
7-0009	Me	Me	H	H	2	H	H	OMe	Me	H	H	- 134-135
7-0010	Me	Me	H	H	2	H	H	Me	Me	H	H	N-oxide 198-199
7-0011	Me	Me	H	H	2	H	H	Ph	Ph	H	H	- 161-162
7-0012	Me	Me	H	H	1	H	H	H	H	H	H	- 97-99
7-0013	Me	Me	H	H	0	H	H	(2-Chloropyridin-3-yl)methylthio	H	H	H	- 154-155

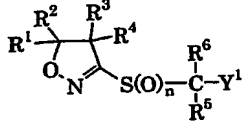
【0053】

【表12】

											
化合物 番号	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	n	R ⁵	R ⁶	R ⁴¹	R ⁴²	R ⁴³	融点(℃)又は 屈折率(n _D ²⁰)
8-0001	Me	Me	H	H	2	H	H	H	OMe	CF ₃	175-176
8-0002	Me	Me	H	H	0	H	H	H	OMe	CF ₃	
8-0003	Me	Me	H	H	2	H	H	H	Cl	Cl	119-120
8-0004	Me	Me	H	H	2	H	H	H	OEt	CF ₃	94-95
8-0005	Me	Me	H	H	2	H	H	H	OMe	OMe	186-187
8-0006	Me	Me	H	H	2	H	H	Me	OMe	CF ₃	143-144
8-0007	Me	Me	H	H	2	H	H	OMe	OMe	CF ₃	144-145
8-0008	Me	Me	H	H	2	H	H	SMe	OMe	CF ₃	160-162
8-0009	Me	Me	H	H	2	H	H	SO ₂ Me	OMe	CF ₃	144-146
8-0010	Me	Me	H	H	2	H	H	NH ₂	OMe	CF ₃	208-209
8-0011	Me	Me	H	H	2	Pr-i	H	H	H	CF ₃	112-113
8-0012	Me	Me	H	H	0	Pr-i	H	H	H	CF ₃	1.4986

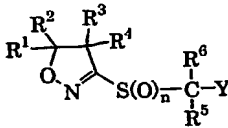
【0054】

【表13】

											
化合物 番号	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	n	R ⁵	R ⁶	Y ¹	融点(℃)又は 屈折率(n _D ²⁰)		
9-0001	Me	Me	H	H	2	H	H	Pyridin-2-yl	116-118		
9-0002	Me	Me	H	H	2	H	H	Pyridin-2-yl 1-oxide	140-143		
9-0003	Me	Me	H	H	2	H	H	Pyridin-4-yl	133-136		
9-0004	Me	Me	H	H	2	H	H	Pyridin-4-yl 1-oxide	110-113		
9-0005	Me	Me	H	H	2	H	H	1,2,4-Oxadiazol-3-yl	測定不可		
9-0006	Me	Me	H	H	2	H	H	3-Phenyl-1,2,4-oxadiazol-5-yl	153-154		
9-0007	Me	Me	H	H	2	H	H	3-Benzyl-1,2,4-oxadiazol-5-yl	108-109		
9-0008	Me	Me	H	H	2	H	H	2-Chlorothiazol-4-yl	110-112		
9-0009	Me	Me	H	H	2	H	H	1,4-Dimethylimidazol-5-yl	163-164		
9-0010	Me	Me	H	H	1	H	H	Pyridin-2-yl	81-82		
9-0011	Me	Me	H	H	1	H	H	Pyridin-4-yl	94-96		
9-0012	Me	Me	H	H	1	H	H	1,4-Dimethylimidazol-5-yl	138-140		
9-0013	Me	Me	H	H	0	H	H	1,4-Dimethylimidazol-5-yl	1.5427		

【0055】

【表 14】

									
化合物 番号	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	n	R ⁵	R ⁶	Y ¹	融点(℃)又は 屈折率(n _D ²⁰)
10-0001	Me	Me	H	H	2	H	H	Benzimidazol-2-yl	171-174
10-0002	Me	Me	H	H	2	H	H	Benzothiophen-2-yl	181-183
10-0003	Me	Me	H	H	2	H	H	3-Chlorobenzothiophen-2-yl	109-112
10-0004	Me	Me	H	H	2	H	H	Benzotriazol-1-yl	206-207
10-0005	Me	Me	H	H	2	H	H	1-Methylindazol-4-yl	128-130
10-0006	Me	Me	H	H	2	H	H	Benzothiazol-2-yl	142-143
10-0007	Me	Me	H	H	2	H	H	Benzothiophen-3-yl	188-191
10-0008	Me	Me	H	H	2	H	H	5-Chlorobenzothiophen-3-yl	129-130
10-0009	Me	Me	H	H	2	H	H	Benzoxazol-2-yl	127-129
10-0010	Me	Me	H	H	2	H	H	3-Methylbenzothiophen-2-yl	161-163
10-0011	Me	Me	H	H	2	H	H	3-Bromobenzothiophen-2-yl	118-119
10-0012	Me	Me	H	H	2	H	H	Benzofuran-2-yl	123-124
10-0013	Me	Me	H	H	2	H	H	2-Methylbenzofuran-7-yl	135-137
10-0014	Me	Me	H	H	2	H	H	3-Bromobenzofuran-2-yl	107-108
10-0015	Me	Me	H	H	2	H	H	Benzothiophen-7-yl	95-97
10-0016	Me	Me	H	H	2	H	H	1-Methylindazol-7-yl	89-90
10-0017	Me	Me	H	H	2	H	H	3-Methylbenzofuran-2-yl	111-112
10-0018	Me	Me	H	H	2	H	H	3-Chloro-1-methylindol-2-yl	162-165

【0056】

本発明組成物に使用することができる、式 [I] で表される化合物の製造例は以下の製造例に示す方法により製造することができるが、これらに限定されるものではない。

【0057】

<製造例 1>

3-(5-クロロ-1-フェニル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イルメチルチオ)-5,5-ジメチル-2-イソオキサゾリン(化合物番号3-0001)の製造

3-メチルスルホニル-5,5-ジメチル-2-イソオキサゾリン 2.3 g (13.1ミリモル)のN,N-ジメチルホルムアミド 20 ml 溶液に、水酸化ナトリウム水和物 2.1 g (純度70%、26.2ミリモル)を加え2時間攪拌した。その

後、無水炭酸カリウム 1.8 g (13.1 ミリモル)、ロンガリット 2.0 g (13.1 ミリモル) 及び 4-ブロモメチル-5-クロロ-1-フェニル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール 3.6 g (10.5 ミリモル) を加え、さらに室温で 15 時間攪拌した。反応終了後、反応溶液を水中に注ぎ酢酸エチルで抽出した。得られた有機層を食塩水で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒: ヘキサン-酢酸エチル混合溶媒)で精製し、白色結晶(融点 89~90℃)の 3-(5-クロロ-1-フェニル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イルメチルチオ)-5,5-ジメチル-2-イソオキサゾリン 2.7 g (収率 65.5%) を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS , δ (ppm)): 7.55-7.50(5H, m), 4.33(2H, s), 2.83(2H, s), 1.45(6H, s)

【0058】

<製造例 2>

3-(5-クロロ-1-フェニル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イルメチルスルホニル)-5,5-ジメチル-2-イソオキサゾリン(化合物番号 3-0002)の製造

3-(5-クロロ-1-フェニル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イルメチルチオ)-5,5-ジメチル-2-イソオキサゾリン 0.4 g (10 ミリモル)のクロロホルム 15 ml 溶液に、氷冷下、m-クロロ過安息香酸 0.63 g (純度 70%、2.6 ミリモル)を加え、室温で 22 時間攪拌した。反応終了後、反応溶液を水中に注ぎクロロホルムで抽出した。得られた有機層を亜硫酸水素ナトリウム水溶液、炭酸水素ナトリウム水溶液及び食塩水で順次洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、析出した結晶をヘキサンで洗浄し、白色結晶(融点 132~133℃)の 3-(5-クロロ-1-フェニル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イルメチルスルホニル)-5,5-ジメチル-2-イソオキサゾリン 0.4 g (収率 83.2%) を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS , δ (ppm)): 7.60-7.51(5H, m), 4.73(2H, s), 3.14(2H, s), 1.

53(6H, s)

【0059】

<製造例3>

3-(5-クロロ-1-メチル-3-フェニル-1H-ピラゾール-4-イルメチルスルフィニル)-5,5-ジメチル-2-イソオキサゾリン(化合物番号3-0003)の製造

3-(5-クロロ-1-メチル-3-フェニル-1H-ピラゾール-4-イルメチルチオ)-5,5-ジメチル-2-イソオキサゾリン0.85g(2.53ミリモル)のクロロホルム30ml溶液に、氷冷下、m-クロロ過安息香酸0.87g(純度70%、3.54ミリモル)を加え、室温で1時間攪拌した。反応終了後、反応溶液を水中に注ぎクロロホルムで抽出した。得られた有機層を亜硫酸水素ナトリウム水溶液、炭酸水素ナトリウム水溶液及び食塩水で順次洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒:ヘキサン-酢酸エチル混合溶媒)で精製し、透明アメ状物質の3-(5-クロロ-1-メチル-3-フェニル-1H-ピラゾール-4-イルメチルスルフィニル)-5,5-ジメチル-2-イソオキサゾリン0.48g(収率53.9%)を得た。

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3/\text{TMS}, \delta(\text{ppm}))$: 7.63-7.60 (2H, m), 7.48-7.37 (3H, m), 4.29 (2H, q), 3.91 (3H, s), 3.12 (1H, d), 2.79 (1H, d), 1.41 (3H, s), 1.35 (3H, s)

【0060】

<製造例4>

5,5-ジメチル-3-(5-フルオロ-1-フェニル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イルメチルチオ)-2-イソオキサゾリン(化合物番号3-0021)の製造

5,5-ジメチル-3-メチルスルホニル-2-イソオキサゾリン(化合物番号2-1)18.7g(105.7ミリモル)のN,N-ジメチルホルムアミド300ml溶液に、水酸化ナトリウム水和物9.3g(純度70%、116.3ミリモル)を加え2時間攪拌した。反応系を氷冷し、4-プロモメチル-5-フルオロ-1-フェニル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール30.3g(93.

8ミリモル)のN,N-ジメチルホルムアミド200ml溶液を加え、さらに0℃で30分間攪拌した。反応終了後、反応溶液を水中に注ぎ酢酸エチルで抽出した。得られた有機層を食塩水で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒:ヘキサノン-酢酸エチル混合溶媒)で精製し、黄色油状物質の5,5-ジメチル-3-(5-フルオロ-1-フェニル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イルメチルチオ)-2-イソオキサゾリン13.11g(収率37.4%)を得た。

(¹H-NMR値(CDCl₃/TMS δ(ppm)): 7.65-7.39(5H, m), 4.24(2H, s), 2.81(2H, s), 1.43(6H, s)

【0061】

<製造例5>

5,5-ジメチル-3-(5-エチルチオ-1-フェニル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イルメチルチオ)-2-イソオキサゾリン(化合物番号3-0022)の製造

エタントール0.25g(4.0ミリモル)のN,N-ジメチルホルムアミド10ml溶液に、水酸化ナトリウム0.2g(4.0ミリモル)、水1mlを加え、室温で30分間攪拌した。5,5-ジメチル-3-(5-フルオロ-1-フェニル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イルメチルチオ)-2-イソオキサゾリン0.5g(1.4ミリモル)のN,N-ジメチルホルムアミド5ml溶液を加え、さらに1時間攪拌した。反応終了後、反応溶液を水中に注ぎ酢酸エチルで抽出した。得られた有機層を食塩水で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、5,5-ジメチル-3-(5-エチルチオ-1-フェニル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イルメチルチオ)-2-イソオキサゾリン0.6g(収率100%)を得た。

(¹H-NMR値(CDCl₃/TMS δ(ppm)): 7.62-7.47(5H, m), 4.44(2H, s), 2.83(2H, s), 2.50(2H, q), 1.45(6H, s), 1.02(3H, t)

【0062】

<製造例6>

5,5-ジメチル-3-(5-エチルスルホニル-1-フェニル-3-トリフル
オロメチル-1H-ピラゾール-4-イルメチルスルホニル)-2-イソオキサ
ゾリン (化合物番号3-0004) の製造

5,5-ジメチル-3-(5-エチルチオ-1-フェニル-3-トリフルオロメ
チル-1H-ピラゾール-4-イルメチルチオ)-2-イソオキサゾリン0.6
g (1.3ミリモル)のクロロホルム10ml溶液に、氷冷下、m-クロロ過安息
香酸1.7g (純度70%、6.7ミリモル)を加え、室温で16時間攪拌した。反
応終了後、反応溶液を水中に注ぎクロロホルムで抽出した。得られた有機層を亜
硫酸水素ナトリウム水溶液、炭酸水素ナトリウム水溶液及び食塩水で順次洗浄し
た後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、析出した結晶を
ヘキサンで洗浄し、淡黄色結晶 (融点158~160℃) の5,5-ジメチル-
3-(5-エチルスルホニル-1-フェニル-3-トリフルオロメチル-1H-
ピラゾール-4-イルメチルスルホニル)-2-イソオキサゾリン0.6g (収
率93.0%)を得た。

(¹H-NMR値 (CDCl₃/TMS δ (ppm)) : 7.58-7.54(5H, m), 5.16(2H, s), 3.18(2H
, s), 3.15(2H, q), 1.55(6H, s), 1.24(3H, t)

【0063】

<製造例7>

5,5-ジメチル-3-(5-ジメチルアミノ-1-フェニル-3-トリフルオ
ロメチル-1H-ピラゾール-4-イルメチルチオ)-2-イソオキサゾリン (化
合物番号3-0023) の製造

5,5-ジメチル-3-(5-フルオロ-1-フェニル-3-トリフルオロ
メチル-1H-ピラゾール-4-イルメチルチオ)-2-イソオキサゾリン0.
5g (1.3ミリモル)のN,N-ジメチルホルムアミド10ml溶液に、ジメチ
ルアミン40%水溶液0.8g (6.7ミリモル)を加え、封管で100℃で9時
間攪拌した。ジメチルアミン40%水溶液3.0g (26.6ミリモル)を加え、
さらに9時間攪拌した。反応終了後、反応溶液を水中に注ぎ酢酸エチルで抽出し
た。得られた有機層を食塩水で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。
減圧下溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒:

ヘキサン-酢酸エチル混合溶媒)で精製し、5,5-ジメチル-3-(5-ジメチルアミノ-1-フェニル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イルメチルチオ)-2-イソオキサゾリン 0.4 g (収率 80.6%) を得た。

(¹H-NMR値 (CDCl₃/TMS δ (ppm)) : 7.58-7.38(5H, m), 4.35(2H, s), 2.82(2H, s), 2.77(6H, s), 1.45(6H, s)

【0064】

<製造例 8>

5,5-ジメチル-3-(5-ジメチルアミノ-1-フェニル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イルメチルスルホニル)-2-イソオキサゾリン (化合物番号 3-0005) の製造

5,5-ジメチル-3-(5-ジメチルアミノ-1-フェニル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イルメチルチオ)-2-イソオキサゾリン 0.4 g (1.1 ミリモル) のクロロホルム 10 ml 溶液に、氷冷下、m-クロロ過安息香酸 0.7 g (純度 70%、2.7 ミリモル) を加え、室温で 20 時間攪拌した。反応終了後、反応溶液を水中に注ぎクロロホルムで抽出した。得られた有機層を亜硫酸水素ナトリウム水溶液、炭酸水素ナトリウム水溶液及び食塩水で順次洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、析出した結晶をヘキサンで洗浄し、白色粉末 (融点 150~151℃) の 5,5-ジメチル-3-(5-ジメチルアミノ-1-フェニル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イルメチルスルホニル)-2-イソオキサゾリン 0.2 g (収率 52.0%) を得た。

(¹H-NMR値 (CDCl₃/TMS δ (ppm)) : 7.61-7.38(5H, m), 4.75(2H, s), 3.13(2H, s), 2.76(6H, s), 1.53(6H, s)

【0065】

<製造例 9>

3-(1-t-ブチル-5-クロロ-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イルメチルチオ)-5,5-ジメチル-2-イソオキサゾリン (化合物番号 3-0006) の製造

5,5-ジメチル-3-メチルスルホニル-2-イソオキサゾリン 24.1 g (

136.0ミリモル)のN,N-ジメチルホルムアミド200ml溶液に、水酸化ナトリウム21.8g(純度70%、272.5ミリモル)を加え1時間攪拌した。その後、無水炭酸カリウム18.8g(136.2ミリモル)、ロンガリット21.0g(136.2ミリモル)を加え、更に2時間攪拌後、4-ブプロメチルー1-tert-ブチルー5-クロロ-3-トリフルオロメチルー1H-ピラゾール40g(125ミリモル)を氷冷下加えた。その後、室温で2時間攪拌し、反応終了確認後、反応溶液を水に注ぎ、酢酸エチルで抽出した。得られた有機層を水および食塩水で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒:ヘキサン-酢酸エチル混合溶媒)で精製し、淡桃色結晶(融点79.0~81.0℃)の3-(1-tert-ブチルー5-クロロ-3-トリフルオロメチルー1H-ピラゾール-4-イルメチルチオ)-5,5-ジメチルー2-イソオキサゾリン23.0g(収率57.1%)を得た。
(¹H-NMR値(CDCl₃/TMS δ(ppm)) : 4.24(2H, s), 2.80(2H, s), 1.71(9H, s), 1.43(6H, s)

【0066】

<製造例10>

3-(5-クロロ-3-トリフルオロメチルー1H-ピラゾール-4-イルメチルチオ)-5,5-ジメチルー2-イソオキサゾリン(化合物番号3-0007)の製造

3-(1-tert-ブチルー5-クロロ-3-トリフルオロメチルー1H-ピラゾール-4-イルメチルチオ)-5,5-ジメチルー2-イソオキサゾリン19.8g(53.4ミリモル)を25%臭化水素-酢酸溶液170mlに加え、40~50℃で、2時間攪拌した。反応終了確認後、反応溶液を水に注ぎ、酢酸エチルで抽出した。得られた有機層を水および食塩水で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、淡黄色結晶(融点120.0~122.0℃)の3-(5-クロロ-3-トリフルオロメチルー1H-ピラゾール-4-イルメチルチオ)-5,5-ジメチルー2-イソオキサゾリン12.0g(収率60.6%)を得た。

(¹H-NMR値(CDCl₃/TMS δ(ppm)) : 4.26(2H, s), 2.81(2H, s), 1.44(6H, s)

【0067】

<製造例 1 i>

3-(5-クロロ-1-ジフルオロメチル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イルメチルチオ)-5,5-ジメチル-2-イソオキサゾリン (化合物番号 3-0008) 及び 3-(3-クロロ-1-ジフルオロメチル-5-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イルメチルチオ)-5,5-ジメチル-2-イソオキサゾリン (化合物番号 3-0009) の製造

3-(5-クロロ-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イルメチルチオ)-5,5-ジメチル-2-イソオキサゾリン 2.3 g (7.3 ミリモル) の N,N-ジメチルホルムアミド 50 ml 溶液に、無水炭酸カリウム 3.1 g (22.5 ミリモル) を加え、クロロジフルオロメタンを反応溶液に吹き込み、130 ~ 140 °C で 3 時間攪拌した。反応終了確認後、反応溶液を水に注ぎ、酢酸エチルで抽出した。得られた有機層を水および食塩水で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒: ヘキサン-酢酸エチル混合溶媒) で精製し、淡黄色結晶 (融点 41.0 ~ 42.0 °C) の 3-(5-クロロ-1-ジフルオロメチル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イルメチルチオ)-5,5-ジメチル-2-イソオキサゾリン 0.69 g (収率 25.8%) および白色粉末 (融点 89.0 ~ 90.0 °C) の 3-(3-クロロ-1-ジフルオロメチル-5-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イルメチルチオ)-5,5-ジメチル-2-イソオキサゾリン 0.54 g (収率 20.2%) を得た。

【0068】

3-(5-クロロ-1-ジフルオロメチル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イルメチルチオ)-5,5-ジメチル-2-イソオキサゾリン
(¹H-NMR 値 (CDCl₃/TMS δ (ppm)) : 7.22(1H, t), 4.25(2H, s), 2.80(2H, s), .44(6H, s)

3-(3-クロロ-1-ジフルオロメチル-5-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イルメチルチオ)-5,5-ジメチル-2-イソオキサゾリン
(¹H-NMR 値 (CDCl₃/TMS δ (ppm)) 7.19(1H, t), 4.28(2H, s), 2.80(2H, s), 1.44(6H, s)

【0069】

<製造例 12>

3-(5-クロロ-1-ジフルオロメチル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イルメチルスルホニル)-5,5-ジメチル-2-イソオキサゾリン (化合物番号 3-0010) の製造

3-(5-クロロ-1-ジフルオロメチル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イルメチルチオ)-5,5-ジメチル-2-イソオキサゾリン 0.69 g (1.9 ミリモル) のクロロホルム 20 ml 溶液に、氷冷下、m-クロロ過安息香酸 1.4 g (純度 70%, 8.1 ミリモル) を加え 1 時間攪拌した。その後、さらに室温で 12 時間攪拌した。反応終了確認後、反応溶液を水に注ぎクロロホルムで抽出した。得られた有機層を亜硫酸水素ナトリウム水溶液、炭酸水素ナトリウム水溶液、水及び食塩水で順次洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、得られた固体を n-ヘキサンで洗浄し、白色粉末(融点 126.0 ~ 127.0 °C) の 3-(5-クロロ-1-ジフルオロメチル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イルメチルスルホニル)-5,5-ジメチル-2-イソオキサゾリン 0.4 g (収率 53.3%) を得た。

(¹H-NMR 値 (CDCl₃/TMS δ (ppm)) : 7.26 (1H, t), 4.68 (2H, s), 3.11 (2H, s), 1.53 (6H, s)

【0070】

<製造例 13>

3-(3-クロロ-1-ジフルオロメチル-5-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イルメチルスルホニル)-5,5-ジメチル-2-イソオキサゾリン (化合物番号 3-0011) の製造

3-(3-クロロ-1-ジフルオロメチル-5-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イルメチルチオ)-5,5-ジメチル-2-イソオキサゾリン 0.54 g (1.5 ミリモル) のクロロホルム 20 ml 溶液に、氷冷下、m-クロロ過安息香酸 1.1 g (純度 70%, 6.4 ミリモル) を加え 1 時間攪拌した。その後、さらに室温で 12 時間攪拌した。反応終了確認後、反応溶液を水に注ぎクロロホルムで抽出した。得られた有機層を亜硫酸水素ナトリウム水溶液、炭酸水素ナ

トリウム水溶液、水及び食塩水で順次洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、得られた固体を *n*-ヘキサンで洗浄し、白色粉末(融点 136.0~137.0℃)の 3-(3-クロロ-1-ジフルオロメチル-5-トリフルオロメチル-1*H*-ピラゾール-4-イルメチルスルホニル)-5,5-ジメチル-2-イソオキサゾリン 0.47 g (収率 79.7%)を得た。

(¹H-NMR値 (CDCl₃/TMS δ (ppm)) : 7.23(1H, t), 4.71(2H, s), 3.11(2H, s), 1.53(6H, s)

【0071】

<製造例 14>

5,5-ジメチル-3-(3-メトキシ-1-メチル-5-トリフルオロメチル-1*H*-ピラゾール-4-イルメチルチオ)-2-イソオキサゾリン (化合物番号 3-0024) の製造

5,5-ジメチル-3-エチルスルホニル-2-イソオキサゾリン 3.3 g (17.3 ミリモル) の *N,N*-ジメチルホルムアミド 10 ml 溶液に、水酸化ナトリウム水和物 3.1 g (純度 70%、22.0 ミリモル) を加え 2 時間攪拌した。その後、無水炭酸カリウム 3.1 g (22.0 ミリモル)、ロンガリット 2.7 g (17.5 ミリモル) 及び 4-クロロメチル-3-メトキシ-1-メチル-5-トリフルオロメチル-1*H*-ピラゾール 4.0 g (17.5 ミリモル) を加え、さらに室温で 2 時間攪拌した。反応終了後、反応溶液を水中に注ぎ酢酸エチルで抽出した。得られた有機層を食塩水で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒: ヘキサン-酢酸エチル混合溶媒)で精製し、5,5-ジメチル-3-(3-メトキシ-1-メチル-5-トリフルオロメチル-1*H*-ピラゾール-4-イルメチルチオ)-2-イソオキサゾリン 2.8 g (収率 52.0%) を得た。

【0072】

<製造例 15>

5,5-ジメチル-3-(3-ヒドロキシ-1-メチル-5-トリフルオロメチル-1*H*-ピラゾール-4-イルメチルチオ)-2-イソオキサゾリン (化合物番号 3-0025) の製造

25%臭化水素酸酢酸溶液20mlに5,5-ジメチル-3-(3-メトキシ-1-メチル-5-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イルメチルチオ)-2-イソオキサゾリン3.3g(10.6ミリモル)を加え、50℃で3時間攪拌した。反応終了後、反応溶液減圧下溶媒を留去し、得られた残渣を水中に注いだ。析出した結晶を濾取し水洗後乾燥し、目的とする5,5-ジメチル-3-(3-ヒドロキシ-1-メチル-5-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イルメチルチオ)-2-イソオキサゾリン3.1g(収率96.0%)を得た。

【0073】

<製造例16>

5,5-ジメチル-3-(3-エトキシ-1-メチル-5-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イルメチルチオ)-2-イソオキサゾリン(化合物番号3-0026)の製造

5,5-ジメチル-3-(3-ヒドロキシ-1-メチル-5-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イルメチルチオ)-2-イソオキサゾリン0.30g(1.0ミリモル)のN,N-ジメチルホルムアミド10ml溶液に無水炭酸カリウム0.20g(1.3ミリモル)及びヨウ化エチル0.20g(1.5ミリモル)を加え、50℃で3時間攪拌した。反応終了後、反応溶液を水中に注ぎ酢酸エチルで抽出した。得られた有機層を食塩水で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、目的とする5,5-ジメチル-3-(3-エトキシ-1-メチル-5-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イルメチルチオ)-2-イソオキサゾリン0.30g(収率92.0%)を得た。

【0074】

<製造例17>

5,5-ジメチル-3-(3-エトキシ-1-メチル-5-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イルメチルスルホニル)-2-イソオキサゾリン(化合物番号3-0012)の製造

5,5-ジメチル-3-(3-エトキシ-1-メチル-5-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イルメチルチオ)-2-イソオキサゾリン0.30g(0.92ミリモル)のクロロホルム10ml溶液に、氷冷下、m-クロロ過安息香

酸 0.68 g (純度 70%、2.76 ミリモル) を加え、室温で 5 時間攪拌した。反応終了後、反応溶液を水中に注ぎクロロホルムで抽出した。得られた有機層を亜硫酸水素ナトリウム水溶液、炭酸水素ナトリウム水溶液及び食塩水で順次洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、析出した結晶をヘキサンで洗浄し、白色結晶 (融点 124~125℃) の 5,5-ジメチル-3-(3-エトキシ-1-メチル-5-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イルメチルスルホニル)-2-イソオキサゾリン 0.24 g (収率 73.0%) を得た。

(¹H-NMR 値 (CDCl₃/TMS δ (ppm)) : 4.50 (2H, s), 4.27 (2H, q), 3.86 (3H, s), 3.04 (2H, s), 1.49 (6H, s), 1.39 (3H, t)

【0075】

<製造例 18>

5,5-ジメチル-3-(5-フルオロ-1-メチル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イルメチルチオ)-2-イソオキサゾリン (化合物番号 3-0027) の製造

5,5-ジメチル-3-メチルスルホニル-2-イソオキサゾリン 21.3 g (120.3 ミリモル) の N,N-ジメチルホルムアミド 200 ml 溶液に、水硫化ナトリウム 19.3 g (純度 70%、344.6 ミリモル) を加え 1 時間攪拌した。その後、無水炭酸カリウム 16.7 g (121.0 ミリモル), ロンガリット 18.6 g (120.7 ミリモル) を加え、更に 2 時間攪拌後、4-ブロモメチル-5-フルオロ-1-メチル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール 31.4 g (120.3 ミリモル) を氷冷下加えた。その後、室温で 2 時間攪拌し、反応終了確認後、反応溶液を水に注ぎ、酢酸エチルで抽出した。得られた有機層を水および食塩水で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、黄色油状物の 5,5-ジメチル-3-(5-フルオロ-1-メチル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イルメチルチオ)-2-イソオキサゾリン 29.0 g (収率 90.3%) を得た。

(¹H-NMR 値 (CDCl₃/TMS δ (ppm)) : 4.24 (2H, s), 3.90 (3H, s), 2.78 (2H, s), 1.42 (6H, s)

【0076】

<製造例19>

5,5-ジメチル-3-(5-メトキシ-1-メチル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イルメチルチオ)-2-イソオキサゾリン (化合物番号3-0028) の製造

5,5-ジメチル-3-(5-フルオロ-1-メチル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イルメチルチオ)-2-イソオキサゾリン 0.5 g (1.6 ミリモル) のメタノール 20 ml 溶液に、ナトリウムメトキシド 0.77 g (4.0 ミリモル, 28% メタノール溶液) を加え、還流下、4 時間攪拌した。反応終了確認後、反応溶液を水に注ぎ、酢酸エチルで抽出した。得られた有機層を水および食塩水で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、黄色油状物の 5,5-ジメチル-3-(5-メトキシ-1-メチル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イルメチルチオ)-2-イソオキサゾリン 0.5 g (収率 96.7%) を得た。

(¹H-NMR 値 (CDCl₃/TMS δ (ppm)) : 4.26 (2H, s), 4.07 (3H, s), 3.72 (3H, s), 2.80 (2H, s), 1.43 (6H, s)

【0077】

<製造例20>

5,5-ジメチル-3-(5-メトキシ-1-メチル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イルメチルスルホニル)-2-イソオキサゾリン (化合物番号3-0013) の製造

5,5-ジメチル-3-(5-メトキシ-1-メチル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イルメチルチオ)-2-イソオキサゾリン 0.5 g (1.5 ミリモル) のクロロホルム 20 ml 溶液に、氷冷下、m-クロロ過安息香酸 1.3 g (純度 70%, 7.5 ミリモル) を加え 1 時間攪拌した。その後、さらに室温で 12 時間攪拌した。反応終了確認後、反応溶液を水に注ぎクロロホルムで抽出した。得られた有機層を亜硫酸水素ナトリウム水溶液、炭酸水素ナトリウム水溶液、水及び食塩水で順次洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、得られた固体を n-ヘキサンで洗浄し、白色粉末 (融点 113.

0 ~ 1 1 4 . 0 ° C) の 5, 5 - ジメチル - 3 - (5 - メトキシ - 1 - メチル - 3 - トリフルオロメチル - 1 H - ピラゾール - 4 - イルメチルスルホニル) - 2 - イソオキサゾリン 0 . 3 1 g (収率 5 8 . 2 %) を得た。

(¹H-NMR 値 (CDCl₃/TMS δ (ppm)) : 4.60 (2H, s), 4.11 (3H, s), 3.79 (3H, s), 3.10 (2H, s), 1.51 (6H, s)

【 0 0 7 8 】

< 製造例 2 1 >

3 - (5 - (2 - クロロフェノキシ) - 1 - メチル - 3 - トリフルオロメチル - 1 H - ピラゾール - 4 - イルメチルチオ) - 5, 5 - ジメチル - 2 - イソオキサゾリン (化合物番号 3 - 0 0 2 9) の製造

2 - クロロフェノール 0 . 4 4 g (3 . 4 ミリモル) の N, N - ジメチルホルムアミド 3 0 m l 溶液に、水素化ナトリウム 0 . 2 g (8 . 3 ミリモル, 純度 6 0 %) を氷冷下で加え、1 時間攪拌した後、更に 5, 5 - ジメチル - 3 - (5 - フルオロ - 1 - メチル - 3 - トリフルオロメチル - 1 H - ピラゾール - 4 - イルメチルチオ) - 2 - イソオキサゾリン 0 . 7 g (2 . 2 ミリモル) を加え、1 2 0 ~ 1 3 0 ° C で 5 時間攪拌した。反応終了確認後、反応溶液を水に注ぎ、酢酸エチルで抽出した。得られた有機層を水および食塩水で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒: ヘキサン - 酢酸エチル混合溶媒) で精製し、黄色油状物の 3 - (5 - (2 - クロロフェノキシ) - 1 - メチル - 3 - トリフルオロメチル - 1 H - ピラゾール - 4 - イルメチルチオ) - 5, 5 - ジメチル - 2 - イソオキサゾリン 0 . 6 3 g (収率 6 6 . 7 %) を得た。

【 0 0 7 9 】

< 製造例 2 2 >

3 - (5 - (2 - クロロフェノキシ) - 1 - メチル - 3 - トリフルオロメチル - 1 H - ピラゾール - 4 - イルメチルスルホニル) - 5, 5 - ジメチル - 2 - イソオキサゾリン (化合物番号 3 - 0 0 1 4) の製造

3 - (5 - (2 - クロロフェノキシ) - 1 - メチル - 3 - トリフルオロメチル - 1 H - ピラゾール - 4 - イルメチルチオ) - 5, 5 - ジメチル - 2 - イソオキサゾ

リン 0.63 g (1.5 ミリモル) のクロロホルム 20 ml 溶液に、氷冷下、m-クロロ過安息香酸 1.0 g (純度 70%, 5.8 ミリモル) を加え 1 時間攪拌した。その後、さらに室温で 12 時間攪拌した。反応終了確認後、反応溶液を水に注ぎクロロホルムで抽出した。得られた有機層を亜硫酸水素ナトリウム水溶液、炭酸水素ナトリウム水溶液、水及び食塩水で順次洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、得られた固体を n-ヘキサンで洗浄し、白色粉末(融点 67.0~70.0℃) の 3-(5-(2-クロロフェノキシ)-1-メチル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イルメチルスルホニル)-5,5-ジメチル-2-イソオキサゾリン 0.31 g (収率 45.7%) を得た。
(¹H-NMR 値 (CDCl₃/TMS δ (ppm)) : 7.50-6.91(4H, m), 4.45(2H, s), 3.71(3H, s), 3.03(2H, s), 1.47(6H, s)

【0080】

<製造例 23>

3-(5-シクロペンチルオキシ-1-メチル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イルメチルチオ)-5,5-ジメチル-2-イソオキサゾリン (化合物番号 3-0030) の製造

トリフェニルホスフィン 0.43 g (1.6 ミリモル) のベンゼン 10 ml 溶液にシクロペンタノール 0.14 g (1.6 ミリモル), 5,5-ジメチル-3-(5-ヒドロキシ-1-メチル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イルメチルチオ)-2-イソオキサゾリン 0.5 g (1.6 ミリモル), 及びアゾジカルボン酸ジエチルエステル 0.7 g (40% トルエン溶液, 1.6 ミリモル) を加え、室温で 12 時間攪拌した。反応終了確認後、反応溶液を水に注ぎ、酢酸エチルで抽出した。得られた有機層を水および食塩水で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒: ヘキサン-酢酸エチル混合溶媒) で精製し、無色透明油状物の 3-(5-シクロペンチルオキシ-1-メチル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イルメチルチオ)-5,5-ジメチル-2-イソオキサゾリン 0.52 g (収率 85.2%) を得た。

【0081】

<製造例 24>

3-(5-シクロペンチルオキシ-1-メチル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イルメチルスルホニル)-5,5-ジメチル-2-イソオキサゾリン (化合物番号 3-0015) の製造

3-(5-シクロペンチルオキシ-1-メチル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イルメチルチオ)-5,5-ジメチル-2-イソオキサゾリン 0.52 g (1.4 ミリモル) のクロロホルム 20 ml 溶液に、氷冷下、m-クロロ過安息香酸 0.85 g (純度 70%, 4.9 ミリモル) を加え 1 時間攪拌した。その後、さらに室温で 12 時間攪拌した。反応終了確認後、反応溶液を水に注ぎクロロホルムで抽出した。得られた有機層を亜硫酸水素ナトリウム水溶液、炭酸水素ナトリウム水溶液、水及び食塩水で順次洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、得られた固体を n-ヘキサンで洗浄し、白色粉末(融点 113.0~114.0℃)の 3-(5-シクロペンチルオキシ-1-メチル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イルメチルスルホニル)-5,5-ジメチル-2-イソオキサゾリン 0.2 g (収率 35.5%) を得た。

(¹H-NMR 値 (CDCl₃/TMS δ (ppm)) : 5.03(1H, br), 4.60(2H, s), 3.73(3H, s), 3.05(2H, s), 1.88-1.70(8H, m), 1.50(6H, s)

【0082】

<製造例 25>

3-(5-シアノ-1-メチル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イルメチルチオ)-5,5-ジメチル-2-イソオキサゾリン (化合物番号 3-0031) の製造

5,5-ジメチル-3-(5-フルオロ-1-メチル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イルメチルチオ)-2-イソオキサゾリン 0.5 g (1.6 ミリモル) の N,N-ジメチルホルムアミド 30 ml 溶液にシアン化ナトリウム 0.2 g (4.0 ミリモル) を加え、40℃で 1 時間攪拌した。反応終了確認後、反応溶液を水に注ぎ、酢酸エチルで抽出した。得られた有機層を水および食塩水で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、黄色油状物の 3-(5-シアノ-1-メチル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-

4-イルメチルチオ)-5,5-ジメチル-2-イソオキサゾリンの粗化合物 0.9 g を得た。

(¹H-NMR値 (CDCl₃/TMS δ (ppm)) : 4.30(2H, s), 4.08(3H, s), 2.81(2H, s), 1.43(6H, s)

【0083】

<製造例 26>

3-(5-シアノ-1-メチル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イルメチルスルホニル)-5,5-ジメチル-2-イソオキサゾリン (化合物番号 3-0016) の製造

3-(5-シアノ-1-メチル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イルメチルチオ)-5,5-ジメチル-2-イソオキサゾリン 0.9 g (粗化合物) のクロロホルム 50 ml 溶液に、氷冷下、m-クロロ過安息香酸 2.1 g (純度 70%, 12.2 ミリモル) を加え 1 時間攪拌した。その後、さらに室温で 12 時間攪拌した。反応終了確認後、反応溶液を水に注ぎクロロホルムで抽出した。得られた有機層を亜硫酸水素ナトリウム水溶液、炭酸水素ナトリウム水溶液、水及び食塩水で順次洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、得られた固体を n-ヘキサンで洗浄し、白色粉末(融点 105.0 ~ 108.0 °C) の 3-(5-シアノ-1-メチル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イルメチルスルホニル)-5,5-ジメチル-2-イソオキサゾリン 0.43 g (収率 76.4%) を得た。

(¹H-NMR値 (CDCl₃/TMS δ (ppm)) : 4.73(2H, s), 4.16(3H, s), 3.14(2H, s), 1.53(6H, s)

【0084】

<製造例 27>

3-(3,5-ジクロロ-1-エチル-1H-ピラゾール-4-イルメチルチオ)-5,5-ジメチル-2-イソオキサゾリン (化合物番号 3-0032) の製造

5,5-ジメチル-3-エチルスルホニル-2-イソオキサゾリン 0.7 g (3.7 ミリモル) の N,N-ジメチルホルムアミド 30 ml 溶液に、水硫化ナトリウム 0.6 g (純度 70%, 10.7 ミリモル) を加え 1 時間攪拌した。その後、無水炭

酸カリウム 0.51 g (3.7 ミリモル), ロンガリット 0.56 g (3.6 ミリモル) を加え、更に 2 時間攪拌後、4-ブロモメチル-3,5-ジクロロ-1-エチル-1H-ピラゾール 0.9 g (3.5 ミリモル) を氷冷下加えた。その後、室温で 2 時間攪拌し、反応終了確認後、反応溶液を水に注ぎ、酢酸エチルで抽出した。得られた有機層を水および食塩水で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒: ヘキサン-酢酸エチル混合溶媒)で精製し、無色透明油状物の 3-(3,5-ジクロロ-1-エチル-1H-ピラゾール-4-イルメチルチオ)-5,5-ジメチル-2-イソオキサゾリン 0.8 g (収率 70.8%) を得た。

(¹H-NMR 値 (CDCl₃/TMS δ (ppm)) : 4.14(2H, s), 4.14(2H, q), 2.81(2H, s), 1.43(6H, s), 1.42(3H, t)

【0085】

<製造例 28>

3-(3,5-ジクロロ-1-エチル-1H-ピラゾール-4-イルメチルスルホニル)-5,5-ジメチル-2-イソオキサゾリン (化合物番号 3-0017) の製造

3-(3,5-ジクロロ-1-エチル-1H-ピラゾール-4-イルメチルチオ)-5,5-ジメチル-2-イソオキサゾリン 0.8 g (2.6 ミリモル) のクロロホルム 20 ml 溶液に、氷冷下、m-クロロ過安息香酸 2.0 g (純度 70%, 11.6 ミリモル) を加え 1 時間攪拌した。その後、さらに室温で 12 時間攪拌した。反応終了確認後、反応溶液を水に注ぎクロロホルムで抽出した。得られた有機層を亜硫酸水素ナトリウム水溶液、炭酸水素ナトリウム水溶液、水及び食塩水で順次洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、得られた固体を n-ヘキサンで洗浄し、白色粉末(融点 105.0~107.0℃) の 3-(3,5-ジクロロ-1-エチル-1H-ピラゾール-4-イルメチルスルホニル)-5,5-ジメチル-2-イソオキサゾリン 0.41 g (収率 46.6%) を得た。

(¹H-NMR 値 (CDCl₃/TMS δ (ppm)) : 4.48(2H, s), 4.19(2H, q), 3.05(2H, s), 1.51(6H, s), 1.45(3H, t)

【0086】

<製造例29>

3-(5-クロロ-3-ジフルオロメチル-1-メチル-1H-ピラゾール-4-イルメチルチオ)-5,5-ジメチル-2-イソオキサゾリン (化合物番号 3-0020) の製造

5,5-ジメチル-3-エチルスルホニル-2-イソオキサゾリン 1.9 g (10.0 ミリモル) の N,N-ジメチルホルムアミド 30 ml 溶液に、水酸化ナトリウム水和物 1.2 g (純度 70%、15.0 ミリモル) を加え 2 時間攪拌した。その後、無水炭酸カリウム 2.1 g (15.0 ミリモル)、ロンガリット 2.3 g (15.0 ミリモル) 及び 4-ブロモメチル-5-クロロ-3-ジフルオロメチル-1-メチル-1H-ピラゾール 2.6 g (10.0 ミリモル) を加え、さらに室温で 15 時間攪拌した。反応終了後、反応溶液を水中に注ぎ酢酸エチルで抽出した。得られた有機層を食塩水で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒: ヘキサン-酢酸エチル混合溶媒) で精製し、無色粘稠性液体 ($n_D^{20} = 1.5183$) の 3-(5-クロロ-3-ジフルオロメチル-1-メチル-1H-ピラゾール-4-イルメチルチオ)-5,5-ジメチル-2-イソオキサゾリン 2.1 g (収率 68.0%) を得た。

($^1\text{H-NMR}$ 値 (CDCl_3/TMS δ (ppm)) : 6.70 (1H, t, $J=54.2\text{Hz}$), 4.24 (2H, s), 3.86 (3H, s), 2.80 (2H, s), 1.42 (6H, s)

【0087】

<製造例30>

3-(5-クロロ-3-ジフルオロメチル-1-メチル-1H-ピラゾール-4-イルメチルスルホニル)-5,5-ジメチル-2-イソオキサゾリン (化合物番号 3-0018) の製造

3-(5-クロロ-3-ジフルオロメチル-1-メチル-1H-ピラゾール-4-イルメチルチオ)-5,5-ジメチル-2-イソオキサゾリン 1.8 g (5.8 ミリモル) のクロロホルム 15 ml 溶液に、氷冷下、m-クロロ過安息香酸 3.6 g (純度 70%、14.5 ミリモル) を加え、室温で 22 時間攪拌した。反応終了

後、反応溶液を水中に注ぎクロロホルムで抽出した。得られた有機層を亜硫酸水素ナトリウム水溶液、炭酸水素ナトリウム水溶液及び食塩水で順次洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、析出した結晶をヘキサンで洗浄し、白色結晶（融点78～79℃）の3-(5-クロロ-3-ジフルオロメチル-1-メチル-1H-ピラゾール-4-イルメチルスルホニル)-5,5-ジメチル-2-イソオキサゾリン1.7 g（収率85.9%）を得た。

(¹H-NMR値 (CDCl₃/TMS δ (ppm)) 6.80(1H, t, J=54.8Hz), 4.60(2H, s), 3.91(3H, s), 3.08(2H, s), 1.51(6H, s)

【0088】

<製造例31>

5,5-ジメチル-3-(5-メチル-3-トリフルオロメチルイソキサゾール-4-イルメチルチオ)-2-イソオキサゾリン（化合物番号4-0003）の製造

5,5-ジメチル-3-メチルスルホニル-2-イソオキサゾリン0.4 g（2.3ミリモル）のN,N-ジメチルホルムアミド10 ml 溶液に、水酸化ナトリウム水和物0.4 g（純度70%、4.6ミリモル）を加え2時間攪拌した。その後、炭酸カリウム0.3 g（2.3ミリモル）、ロンガリット0.4 g（2.3ミリモル）及び4-ブロモメチル-5-メチル-3-トリフルオロメチルイソキサゾール0.5 g（1.8ミリモル）を加え、さらに室温で14時間攪拌した。反応終了後、反応溶液を水中に注ぎ酢酸エチルで抽出した。得られた有機層を食塩水で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒：ヘキサン-酢酸エチル混合溶媒）で精製し、5,5-ジメチル-3-(5-メチル-3-トリフルオロメチルイソキサゾール-4-イルメチルチオ)-2-イソオキサゾリン0.4 g（収率70.0%）を得た。

(¹H-NMR値 (CDCl₃/TMS δ (ppm)) : 4.11(2H, s), 2.77(2H, s), 2.54(3H, s), 1.42(6H, s)

【0089】

<製造例32>

5,5-ジメチル-3-(5-メチル-3-トリフルオロメチルイソキサゾール-4-イルメチルスルホニル)-2-イソキサゾリン (化合物番号4-0001) の製造

5,5-ジメチル-3-(5-メチル-3-トリフルオロメチルイソキサゾール-4-イルメチルチオ)-2-イソキサゾリン 0.4 g (1.3 ミリモル) のクロロホルム 10 ml 溶液に、氷冷下、m-クロロ過安息香酸 0.8 g (純度 70%、3.2 ミリモル) を加え、室温で 4 時間攪拌した。反応終了後、反応溶液を水中に注ぎクロロホルムで抽出した。得られた有機層を亜硫酸水素ナトリウム水溶液、炭酸水素ナトリウム水溶液及び食塩水で順次洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、析出した結晶をヘキサンで洗浄し、白色結晶 (融点 135~136℃) の 5,5-ジメチル-3-(5-メチル-3-トリフルオロメチルイソキサゾール-4-イルメチルスルホニル)-2-イソキサゾリン 0.4 g (収率 95.0%) を得た。

(¹H-NMR 値 (CDCl₃/TMS δ (ppm)) : 4.54(2H, s), 3.11(2H, s), 2.61(3H, s), 1.52(6H, s)

【0090】

<製造例 33>

[(5-クロロ-3-メチル-イソチアゾール-4-イル)-メチルチオ]-5,5-ジメチル-2-イソキサゾリン (化合物番号4-0004) の製造

5,5-ジメチル-3-メチルスルホニル-2-イソキサゾリン 0.89 g (5.00 ミリモル) の N,N-ジメチルホルムアミド 10 ml 溶液に、室温で水酸化ナトリウム 0.82 g (純度 70%, 10.00 ミリモル) を加え 2 時間攪拌した。その後反応溶液中に無水炭酸カリウム 0.70 g (5.00 ミリモル)、ロンガリット 0.78 g (5.00 ミリモル) 及び 5-クロロ-4-クロロメチル-3-メチルイソチアゾール 0.91 g (5.00 ミリモル) を加え、さらに室温で一夜攪拌した。反応終了確認後、水中に注ぎ酢酸エチルで抽出した。得られた有機層を水及び食塩水で順次洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、[(5-クロロ-3-メチル-イソチアゾール-4-イル)-メチルチオ]-5,5-ジメチル-2-

イソオキサゾリン 1.38 g (収率定量的)を得た。

【0091】

<製造例 34>

[(5-クロロ-3-メチル-イソチアゾール-4-イル)-メチルスルホニル]-5,5-ジメチル-2-イソオキサゾリン (化合物番号 4-0002) の製造

[(5-クロロ-3-メチル-イソチアゾール-4-イル)-メチルチオ]-5,5-ジメチル-2-イソオキサゾリン 1.38 g (5.00 ミリモル) のクロロホルム 20 ml 溶液に、m-クロロ過安息香酸 2.96 g (純度 70%, 12.00 ミリモル) を氷冷下に加え、1 時間攪拌し、さらに室温で一夜攪拌した。反応終了後、反応溶液を水中に注ぎクロロホルムで抽出した。得られた有機層を亜硫酸水素ナトリウム水溶液、炭酸水素ナトリウム水溶液及び食塩水で順次洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、淡黄色粉末 (融点 113~114℃) の[(5-クロロ-3-メチル-イソチアゾール-4-イル)-メチルスルホニル]-5,5-ジメチル-2-イソオキサゾリン 0.65 g (収率 47.0%)を得た。

(¹H-NMR 値 (CDCl₃/TMS δ (ppm)) 8.89(1H, s), 4.67(2H, s), 3.05(2H, s), 2.59(3H, s), 1.51(6H, s)

【0092】

<製造例 35>

5,5-ジメチル-3-[2,5-ジメチル-4-(1-メトキシイミノエチル)-チオフェン-3-イルメチルチオ]-2-イソオキサゾリン (化合物番号 2-0002) の製造

3-(4-アセチル-2,5-ジメチルチオフェン-3-イルメチルチオ)-5,5-ジメチル-2-イソオキサゾリン 1.0 g (3.4 ミリモル) のエタノール 50 ml 溶液に O-メチルヒドロキシルアミン塩酸塩 0.57 g (6.8 ミリモル) と酢酸ナトリウム 0.56 g (6.8 ミリモル) を加え、還流下、5 時間攪拌した。反応終了確認後、反応溶液を水に注ぎ、酢酸エチルで抽出した。得られた有機層を水および食塩水で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒: ヘキサン-酢酸エチ

ル混合溶媒)で精製し、黄色油状物の 5,5-ジメチル-3-[2,5-ジメチル-4-(1-メトキシイミノエチル)-チオフェン-3-イルメチルチオ]-2-イソオキサゾリン 0.4 g (36.4%)を得た。

(¹H-NMR値 (CDCl₃/TMS δ (ppm)) : 4.21(2H, s), 3.95(3H, s), 2.76(2H, s), 2.38(3H, s), 2.34(3H, s), 2.13(3H, s), 1.42(6H, s)

【0093】

<製造例 36>

5,5-ジメチル-3-[2,5-ジメチル-4-(1-メトキシイミノエチル)-チオフェン-3-イルメチルスルホニル]-2-イソオキサゾリン (化合物番号 2-0001) の製造

5,5-ジメチル-3-[2,5-ジメチル-4-(1-メトキシイミノエチル)-チオフェン-3-イルメチルチオ]-2-イソオキサゾリン 0.4 g (1.2 ミリモル) のクロロホルム 30 ml 溶液に、m-クロロ過安息香酸 0.61 g (純度 70%, 3.5 ミリモル) を氷冷下に加え 1 時間攪拌し、さらに室温で 12 時間攪拌した。反応終了確認後、反応溶液を水に注ぎクロロホルムで抽出した。得られた有機層を亜硫酸水素ナトリウム水溶液、炭酸水素ナトリウム水溶液、水及び食塩水で順次洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒:ヘキサン-酢酸エチル混合溶媒)で精製し、白色結晶(融点 95.0~96.0℃)の 5,5-ジメチル-3-(4-(1-メトキシイミノエチル-2,5-ジメチル-チオフェン-3-イルメチルスルホニル)-2-イソオキサゾリン 0.35 g (80%)を得た。

(¹H-NMR値 (CDCl₃/TMS δ (ppm)) : 4.79(2H, s), 3.95(3H, s), 2.93(2H, s), 2.42(3H, s), 2.37(3H, s), 2.17(3H, s), 1.47(6H, s)

【0094】

<製造例 37>

5,5-ジメチル-3-(4-トリフルオロメチル-ピリジン-3-イルメチルチオ)-2-イソオキサゾリン (化合物番号 7-0003) の製造

5,5-ジメチル-3-エチルスルホニル-2-イソオキサゾリン 0.3 g (1.6 ミリモル) の N,N-ジメチルホルムアミド 20 ml 溶液に、水硫化ナトリウム

0.26 g (純度 70%, 4.6 ミリモル) を加え 1 時間攪拌した。その後、無水炭酸カリウム 0.22 g (1.6 ミリモル), ロンガリット 0.25 g (1.6 ミリモル) を加え、更に 2 時間攪拌後、3-ブロモメチル-4-トリフルオロメチル-ピリジン 0.3 g (1.3 ミリモル) を氷冷下加えた。その後、室温で 2 時間攪拌し、反応終了確認後、反応溶液を水に注ぎ、酢酸エチルで抽出した。得られた有機層を水および食塩水で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒: ヘキサン-酢酸エチル混合溶媒)で精製し、黄色油状物の 5,5-ジメチル-3-(4-トリフルオロメチル-ピリジン-3-イルメチルチオ)-2-イソオキサゾリン 0.45 g (収率 98.9%) を得た。

($^1\text{H-NMR}$ 値 (CDCl_3/TMS δ (ppm))) : 8.98 (1H, s), 8.70 (1H, d), 7.51 (1H, d), 4.47 (2H, s), 2.79 (2H, s), 1.43 (6H, s)

【0095】

<製造例 38>

5,5-ジメチル-3-(4-トリフルオロメチル-ピリジン-3-イルメチルスルホニル)-2-イソオキサゾリン (化合物番号 7-0001) および

5,5-ジメチル-3-(4-トリフルオロメチル-ピリジン-N-オキシド-3-イルメチルスルホニル)-2-イソオキサゾリン (化合物番号 7-0002)

の製造

5,5-ジメチル-3-(4-トリフルオロメチル-ピリジン-3-イルメチルチオ)-2-イソオキサゾリン 0.45 g (1.6 ミリモル) のクロロホルム 20 ml 溶液に、氷冷下、m-クロロ過安息香酸 0.77 g (純度 70%, 4.5 ミリモル) を加え 1 時間攪拌した。その後、さらに室温で 12 時間攪拌した。反応終了確認後、反応溶液を水に注ぎクロロホルムで抽出した。得られた有機層を亜硫酸水素ナトリウム水溶液、炭酸水素ナトリウム水溶液、水及び食塩水で順次洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒: ヘキサン-酢酸エチル混合溶媒)で精製し、淡黄色結晶(融点 77.0~80.0 °C)の 5,5-ジメチル-3-(4-トリフルオロメチル-ピリジン-3-イルメチルスルホニル)-2-イソオキサゾリン

ン 0.06 g (収率 12.0%) および 白色結晶 (融点 114.0 ~ 116.0℃) の 5,5-ジメチル-3-(4-トリフルオロメチル-ピリジン-N-オキシド-3-イルメチルスルホニル)-2-イソオキサゾリン 0.12 g (収率 23.1%) を得た。

5,5-ジメチル-3-(4-トリフルオロメチル-ピリジン-3-イルメチルスルホニル)-2-イソオキサゾリン

(¹H-NMR 値 (CDCl₃/TMS δ (ppm)) : 8.98(1H, s), 8.84(1H, d), 7.64(1H, d), 4.92(2H, s), 3.09(2H, s), 1.52(6H, s)

5,5-ジメチル-3-(4-トリフルオロメチル-ピリジン-N-オキシド-3-イルメチルスルホニル)-2-イソオキサゾリン

(¹H-NMR 値 (CDCl₃/TMS δ (ppm)) : 8.50(1H, s), 8.25(1H, d), 7.59(1H, d), 4.81(2H, s), 3.12(2H, s), 1.53(6H, s)

<製造例 39>

【0096】

5,5-ジメチル-[(4-メトキシ-6-トリフルオロメチルピリミジン-5-イル)-メチルチオ]-2-イソオキサゾリン (化合物番号 8-0002) の製造

5,5-ジメチル-3-メチルスルホニル-2-イソオキサゾリン 0.35 g (2.00 ミリモル) のジメチルホルムアミド 10 ml 溶液に、室温で水酸化ナトリウム 0.32 g (純度 70%, 4.00 ミリモル) を加え 2 時間攪拌した。その後反応溶液中に無水炭酸カリウム 0.28 g (2.00 ミリモル)、ロンガリット 0.31 g (2.00 ミリモル) 及び 5-クロロメチル-4-メトキシ-6-トリフルオロメチルピリミジン 0.45 g (2.00 ミリモル) を加え、さらに室温で 2 時間攪拌した。反応終了確認後、水中に注ぎ酢酸エチルで抽出した。得られた有機層を水及び食塩水で順次洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、5,5-ジメチル-[(4-メトキシ-6-トリフルオロメチルピリミジン-5-イル)-メチルチオ]-2-イソオキサゾリン 0.55 g (収率 85.9%) を得た。

(¹H-NMR 値 (CDCl₃/TMS δ (ppm)) : 8.81(1H, s), 4.44(2H, d), 4.12(3H, s),

2.81(2H, s), 1.45(6H, s)

【0097】

<製造例 40>

5,5-ジメチル-[(4-メトキシ-6-トリフルオロメチルピリミジン-5-イル)-メチルスルホニル]-2-イソオキサゾリン (化合物番号 8-0001) の製造

5,5-ジメチル-[(4-メトキシ-6-トリフルオロメチルピリミジン-5-イル)-メチルチオ]-2-イソオキサゾリン 0.55 g (1.71 ミリモル) のクロロホルム 20 ml 溶液に、氷冷下で m-クロロ過安息香酸 1.05 g (純度 70%, 4.28 ミリモル) を加え 1 時間攪拌し、さらに室温で 4 時間攪拌した。反応終了後、反応溶液を水中に注ぎクロロホルムで抽出した。得られた有機層を亜硫酸水素ナトリウム水溶液、炭酸水素ナトリウム水溶液及び食塩水で順次洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、白色羽毛状結晶 (融点 175~176℃) の 5,5-ジメチル-[(4-メトキシ-6-トリフルオロメチルピリミジン-5-イル)-メチルスルホニル]-2-イソオキサゾリン 0.45 g (収率 75.0%) を得た。

(¹H-NMR 値 (CDCl₃/TMS δ (ppm)) : 8.89(1H, s), 5.00(2H, d), 4.11(3H, s), 3.11(2H, s), 1.53(6H, s)

【0098】

<製造例 41>

3-(5,5-ジメチル-2-イソオキサゾリン-3-イルチオメチル)-2-トリフルオロメチル-6,7-ジヒドロ-5H-ピラゾロ[5,1-b][1,3]オキサジン (化合物番号 3-0033) の製造

水素化ナトリウム 0.11 g (2.8 ミリモル) の N,N-ジメチルホルムアミド 15 ml 懸濁液に 3-[5-クロロ-1-(3-ヒドロキシプロピル)-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イル-メチルチオ]-5,5-ジメチル-2-イソオキサゾール 0.82 g (2.3 ミリモル) の N,N-ジメチルホルムアミド 5 ml 溶液を室温で滴下した。滴下終了後、反応溶液を室温で 30 分攪拌

し、その後100℃に加熱し1時間攪拌した。反応終了確認後、反応溶液を水に注ぎ、酢酸エチルで抽出した。有機層をクエン酸水溶液、食塩水で洗浄後、硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、3-(5,5-ジメチル-2-イソオキサゾリン-3-イルチオメチル)-2-トリフルオロメチル-6,7-ジヒドロ-5H-ピラゾロ[5,1-b][1,3]オキサジン0.77g(収率100%)を得た。

(¹H-NMR値(CDCl₃/TMS δ(ppm)) : 4.37(2H, t), 4.19(2H, t), 4.15(2H, s), 2.80(2H, s), 2.31(2H, m), 1.42(6H, s)

【0099】

<製造例42>

3-(5,5-ジメチル-2-イソオキサゾリン-3-イルスルホニルメチル)-2-トリフルオロメチル-6,7-ジヒドロ-5H-ピラゾロ[5,1-b][1,3]オキサジン(化合物番号3-0019)の製造

3-(6,7-ジヒドロ-3-トリフルオロメチル-5H-ピラゾロ[5,1-b][1,3]オキサジン-4-イル-メチルチオ)-5,5-ジメチル-2-イソオキサゾリン0.77g(2.3ミリモル)のクロロホルム溶液20mlに、氷冷下、m-クロロ過安息香酸1.25g(純度70%, 5.1ミリモル)を加え1時間攪拌した。その後、さらに室温で12時間攪拌した。反応終了確認後、反応溶液を水に注ぎクロロホルムで抽出した。得られた有機層を亜硫酸水素ナトリウム水溶液、炭酸水素ナトリウム水溶液、水及び食塩水で順次洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、白色粉末(融点151.0-152.0℃)の3-(5,5-ジメチル-2-イソオキサゾリン-3-イルスルホニルメチル)-2-トリフルオロメチル-6,7-ジヒドロ-5H-ピラゾロ[5,1-b][1,3]オキサジン0.36g(収率43%)を得た。(¹H-NMR値(CDCl₃/TMS δ(ppm)) : 4.47(2H, s), 4.40(2H, t), 4.23(2H, t), 3.09(2H, s), 2.34(2H, m), 1.50(6H, s)

【0100】

<製造例43>

3-(5-クロロ-1-メチル-3-トリフルオロメチルピラゾール-4-イ

ルメチルチオ) - 5, 5-ジメチル-2-イソオキサゾリン (化合物番号 3-0186) の製造

5, 5-ジメチル-3-エタンスルホニル-2-イソオキサゾリン 6.84 g (35.8ミリモル) の N, N-ジメチルホルムアミド 200 ml 溶液に、室温にて水酸化ナトリウム水和物 5.59 g (純度 70%、69.8ミリモル) を加え 1 時間攪拌した。その後、無水炭酸カリウム 4.94 g (35.8ミリモル) 及びロンガリット 5.51 g (35.8ミリモル) を加え、更に 4-ブロモメチル-5-クロロ-1-メチル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール 9.46 g (34.1ミリモル) を加えた。その後、室温で一夜攪拌した。反応終了確認後、反応溶液を水中に注ぎ酢酸エチルで抽出した。得られた有機層を水及び食塩水で順次洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、3-(5-クロロ-1-メチル-3-トリフルオロメチルピラゾール-4-イルメチルチオ) - 5, 5-ジメチル-2-イソオキサゾリン 8.97 g (収率: 80.3%) を得た。

【0101】

<製造例 44>

3-(5-クロロ-1-メチル-3-トリフルオロメチルピラゾール-4-イルメタンスルホニル) - 5, 5-ジメチル-2-イソオキサゾリン (化合物番号 3-0039) の製造

3-(5-クロロ-1-メチル-3-トリフルオロメチルピラゾール-4-イルメチルチオ) - 5, 5-ジメチル-2-イソオキサゾリン 8.97 g (27.4ミリモル) のクロロホルム 300 ml 溶液に、氷冷下にて m-クロロ過安息香酸 16.87 g (純度 70%、68.4ミリモル) を加え 1 時間攪拌した。その後、室温で一夜攪拌した。反応終了確認後、反応溶液を水中に注ぎクロロホルムで抽出した。得られた有機層を亜硫酸水素ナトリウム水溶液、炭酸水素ナトリウム水溶液、水及び食塩水で順次洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、得られた固体を n-ヘキサンで洗浄し、白色粉末 (融点 115.0 ~ 116.0 °C) の 3-(5-クロロ-1-メチル-3-トリフルオロメチルピラゾール-4-イルメタンスルホニル) - 5, 5-ジメチル-2-イソオ

キサゾリン 9. 36 g (収率 95. 1%) を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS δ (ppm)) : 4. 63 (2H, s),
3. 95 (3H, s), 3. 10 (2H, s), 1. 52 (6H, s)

【0102】

<製造例 45>

3- (5-ジフルオロメトキシ-1-メチル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イルメチルチオ)-5, 5-ジメチル-2-イソキサゾリンの製造 (化合物番号 3-0187)

3- (5-ヒドロキシ-1-メチル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イルメチルチオ)-5, 5-ジメチル-2-イソキサゾリン 90. 3 g (0. 29 モル) のテトラヒドロフラン 1000 ml 溶液に、室温にて粉末状水酸化カリウム 49. 4 g (0. 88 モル) 及びテトラ n-ブチルアンモニウムブロミド 0. 94 g (2. 9 ミリモル) を加えた。さらに系内の温度が 20℃ 以下となるように冷却しながら、反応系内が飽和となるように過剰量のクロロジフルオロメタンを導入した。その後室温にて 17 時間攪拌した。反応終了確認後、反応溶液を氷水に注ぎ酢酸エチルで抽出した。得られた有機層を水及び飽和食塩水で順次洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を減圧下留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し 3- (5-ジフルオロメトキシ-1-メチル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イルメチルチオ)-5, 5-ジメチル-2-イソキサゾリン 66. 6 g (純度: 85%、収率: 54. 0%) を得た。

【0103】

<製造例 46>

3- (5-ジフルオロメトキシ-1-メチル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イルメタンスルホニル)-5, 5-ジメチル-2-イソキサゾリンの製造 (化合物番号 3-0188)

3- (5-ジフルオロメトキシ-1-メチル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イルメチルチオ)-5, 5-ジメチル-2-イソキサゾリン 56. 5 g (0. 16 モル) のクロロホルム 1000 ml 溶液に、氷冷下にて

m-クロロ過安息香酸 157.6 g (純度: 70%、0.64 モル) を加えた。さらに室温にて 4 時間攪拌した。反応終了確認後、反応液の不溶物を濾別した。得られた濾液を氷水に注ぎクロロホルムで抽出した。得られた有機層を 10% 水酸化ナトリウム水溶液、水、亜硫酸水素ナトリウム溶液、飽和食塩水で順次洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、残渣を n-ヘキサンで洗浄し白色結晶 (融点: 129.0~130.0℃) の 3-(5-ジフルオロメトキシ-1-メチル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イルメタンスルホニル)-5,5-ジメチル-2-イソオキサゾリン 52.7 g (収率: 86.0%) を得た。

$^1\text{H-NMR}$ 値 (CDCl_3/TMS δ (ppm)) : 6.83 (1H, t, $J = 71.9 \text{ Hz}$), 4.60 (2H, s), 3.88 (3H, s), 3.11 (2H, s), 1.52 (6H, s)

【0104】

<製造例 47>

3-(5-ジフルオロメトキシ-1-エチル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イルメチルチオ)-5,5-ジメチル-2-イソオキサゾリンの製造 (化合物番号 3-0189)

3-(1-エチル-5-ヒドロキシ-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イルメチルチオ)-5,5-ジメチル-2-イソオキサゾリン 34.7 g (107.3 ミリモル) のジクロロメタン 100 ml 溶液に、粉末状水酸化カリウム 30.1 g (536.6 ミリモル) 及びテトラ n-ブチルアンモニウムブロミド 0.5 g を加えた。さらに反応系内が飽和となるように過剰量のクロロジフルオロメタンを導入した。その後室温にて 3 時間攪拌した。反応終了確認後、反応溶液を水中に注ぎクロロホルムで抽出した。得られた有機層を水及び飽和食塩水で順次洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し 3-(5-ジフルオロメトキシ-1-エチル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イルメチルチオ)-5,5-ジメチル-2-イソオキサゾリン 26.3 g (収率: 65.5%) を得た。

^1H -NMR値 (CDCl_3/TMS δ (ppm)) : 6.71 (1H, t, $J = 7.2$ Hz), 4.19 (2H, s), 4.13 (2H, q), 2.78 (2H, s), 1.45 (3H, t), 1.41 (6H, s)

【0105】

<製造例 48>

3-(5-ジフルオロメトキシ-1-エチル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イルメタンスルホニル)-5, 5-ジメチル-2-イソオキサゾリンの製造 (化合物番号 3-0190)

3-(5-ジフルオロメトキシ-1-エチル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イルメチルチオ)-5, 5-ジメチル-2-イソオキサゾリン 18.5 g (49.6 mmol) のクロロホルム 200 ml 溶液に、氷冷下にて m -クロロ過安息香酸 30.5 g (純度: 70%, 123.9 mmol) を加えた。その後室温にて一夜攪拌した。反応終了確認後、反応溶液を水中に注ぎクロロホルムで抽出した。得られた有機層を亜硫酸水素ナトリウム水溶液、炭酸水素ナトリウム水溶液、水及び食塩水で順次洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、残渣を n -ヘキサンで洗浄し白色粉末 (融点: $98 \sim 100^\circ\text{C}$) の 3-(5-ジフルオロメトキシ-1-エチル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イルメタンスルホニル)-5, 5-ジメチル-2-イソオキサゾリン 19.3 g (収率: 96.0%) を得た。

^1H -NMR値 (CDCl_3/TMS δ (ppm)) : 6.83 (1H, t, $J = 7.2$ Hz), 4.60 (2H, s), 4.19 (2H, q), 3.11 (2H, s), 1.52 (6H, s), 1.49 (3H, t)

【0106】

(中間体の製造例)

<参考例 1>

3-クロロ-5, 5-ジメチル-2-イソオキサゾリンの製造

グリオキシル酸アルドオキシム 182.7 g (2.05 mol) の 1, 2-ジメトキシエタン 2 l 溶液に、 $65 \sim 70^\circ\text{C}$ で N -クロロコハク酸イミド 534.0 g (4.0 mol) を徐々に加えた後、1時間加熱還流した。氷冷下、炭酸水素カリ

ウム 1440.0 g (14.4 モル) 及び水 10 ml を加えた後、2-メチルプロペン 360.0 g (6.4 モル) を反応溶液に加え、室温で 24 時間攪拌した。反応溶液を水中に注ぎジイソプロピルエーテルで抽出した。得られた有機層を水及び食塩水で順次洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、黄色粘調性液体の 3-クロロ-5,5-ジメチル-2-イソオキサゾリン 107.7 g (収率 40.0%) を得た。

($^1\text{H-NMR}$ 値 (CDCl_3/TMS δ (ppm)) : 2.93(2H, s)、1.47(6H, s)

【0107】

<参考例 2>

3-クロロ-5-エチル-5-メチル-2-イソオキサゾリンの製造

グリオキシル酸アルドオキシム 20.6 g (231.7 ミリモル) の 1,2-ジメトキシエタン 500 ml 溶液に、60℃で N-クロロコハク酸イミド 61.9 g (463.4 ミリモル) を徐々に加えた。加え終わった後、10 分間加熱還流した。次に、氷冷下、2-メチル-1-ブテン 50 ml (463.4 ミリモル)、炭酸水素カリウム 98.9 g (1622 ミリモル) 及び水 10 ml を加え 12 時間攪拌した。反応溶液を水中に注ぎ n-ヘキサンで抽出した。得られた有機層を水及び食塩水で順次洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、淡黄色粘調性液体の 3-クロロ-5-エチル-5-メチル-2-イソオキサゾリン 13.9 g (収率 40.6%) を得た。

($^1\text{H-NMR}$ 値 (CDCl_3/TMS δ (ppm)) : 2.91(2H, ABq, $J=17.0$, $\Delta\nu=46.1\text{Hz}$), 1.73(2H, q)、1.42(3H, s)、0.96(3H, t)

【0108】

<参考例 3>

3-ベンジルチオ-5,5-ジメチル-2-イソオキサゾリンの製造

ベンジルメルカプタン 2.8 g (22.5 ミリモル) の N,N-ジメチルホルムアミド 50 ml 溶液に、窒素気流下、無水炭酸カリウム 3.2 g (23.2 ミリモル) 及び 3-クロロ-5,5-ジメチル-2-イソオキサゾリン 3.0 g (22.5 ミリモル) を加え 100℃で 2 時間攪拌した。反応終了後、反応溶液を水中に注ぎ酢酸エチルで抽出した。得られた有機層を水及び食塩水で順次洗浄した後、

無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、黄色油状物質（屈折率 $\Delta n_D^{20} = 1.5521$ ）の 3-ベンジルチオ-5,5-ジメチル-2-イソオキサゾリン 3.1 g（収率 62.0%）を得た。

($^1\text{H-NMR}$ 値 (CDCl_3/TMS δ (ppm)) : 7.24-7.39 (5H, m)、4.26 (2H, s)、2.77 (2H, s)、1.40 (6H, s)

【0109】

<参考例 4>

3-(2,6-ジフルオロベンジルスルフィニル)-5-エチル-5-メチル-2-イソオキサゾリンの製造

3-(2,6-ジフルオロベンジルチオ)-5-エチル-5-メチル-2-イソオキサゾリン 4.1 g (15.0 ミリモル) のクロロホルム 50 ml 溶液に、氷冷下、m-クロロ過安息香酸 4.6 g（純度 70%、18.8 ミリモル）を加え 1 時間攪拌した。その後、さらに室温で 12 時間攪拌した。反応終了後、反応溶液を水中に注ぎクロロホルムで抽出した。得られた有機層を亜硫酸水素ナトリウム水溶液、炭酸カリウム水溶液、水及び食塩水で順次洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒：ヘキサン-酢酸エチル混合溶媒）で精製し、白色粉末（融点 30℃以下）の 3-(2,6-ジフルオロベンジルスルフィニル)-5-エチル-5-メチル-2-イソオキサゾリン 1.5 g（収率 34.8%）を得た。

($^1\text{H-NMR}$ 値 (CDCl_3/TMS δ (ppm)) : 7.39-7.28 (1H, m)、7.03-6.94 (2H, m)、4.38 (2H, s)、3.04 (1H, ABq, $J=17.2$, $\Delta\nu=85.7\text{Hz}$) + 3.12 (1H, s)、1.75 (2H, m)、1.44 (3H, s) + 1.41 (3H, s)、0.97 (3H, m)

<参考例 5>

【0110】

3-(2,6-ジフルオロベンジルスルホニル)-5-エチル-5-メチル-2-イソオキサゾリンの製造

3-(2,6-ジフルオロベンジルスルフィニル)-5-エチル-5-メチル-2-イソオキサゾリン 0.8 g (2.8 ミリモル) のクロロホルム 50 ml 溶液

に、氷冷下、*m*-クロロ過安息香酸 1.0 g (純度 70%、4.1 ミリモル) を加え 1 時間攪拌した。その後、さらに室温で 12 時間攪拌した。反応終了後、反応溶液を水中に注ぎクロロホルムで抽出した。得られた有機層を亜硫酸水素ナトリウム水溶液、炭酸カリウム水溶液、水及び食塩水で順次洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒: ヘキサン-酢酸エチル混合溶媒) で精製し、白色粉末 (融点 64~65℃) の 3-(2,6-ジフルオロベンジルスルホニル)-5-エチル-5-メチル-2-イソオキサゾリン 0.6 g (収率 75.0%) を得た。

(¹H-NMR 値 (CDCl₃/TMS δ (ppm)) : 7.36-7.46 (1H, m)、6.98-7.04 (2H, m)、4.73 (2H, s)、3.04 (2H, ABq, J=17.2, Δν=51.1 Hz)、1.77 (2H, q)、1.46 (3H, s)、0.97 (3H, t)

【0111】

<参考例 6>

5,5-ジメチル-3-メチルスルホニル-2-イソオキサゾリンの製造

3-クロロ-5,5-ジメチル-2-イソオキサゾリン 143.0 g (1.07 モル) の N,N-ジメチルホルムアミド 500 ml 溶液に、氷冷下、メチルメルカプタンナトリウム水溶液 1.0 kg (含量 15%、2.14 モル) を滴下し、その後室温で 12 時間攪拌した。反応終了後、反応溶液を水中に注ぎ酢酸エチルで抽出した。得られた有機層を食塩水で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、5,5-ジメチル-3-メチルチオ-2-イソオキサゾリンを 115.0 g (収率 74.1%) 得た。この抽出物 (741.2 ミリモル) をクロロホルム 1 l に溶解し、氷冷下、*m*-クロロ過安息香酸 392.0 g (純度 70%、1.59 モル) を加え 1 時間攪拌した。その後、さらに室温で 12 時間攪拌した。反応終了後、析出した *m*-クロロ安息香酸を濾別し、濾液を亜硫酸水素ナトリウム水溶液、水、炭酸水素ナトリウム水溶液及び食塩水で順次洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、残渣をジイソプロピルエーテルで洗浄し、白色粉末 (融点 82~84℃) の 5,5-ジメチル-3-メチルスルホニル-2-イソオキサゾリン 77.6 g (収率 59.1%) を得た。

(^1H -NMR値 (CDCl_3/TMS δ (ppm)) :3.26(3H, s)、3.12(2H, s)、1.51(6H, s)

【0112】

<参考例7>

5,5-ジメチル-3-エチルチオ-2-イソオキサゾリンの製造

3-クロロ-5,5-ジメチル-2-イソオキサゾリンを含有した反応溶液に、エチルメルカプタン560.0 g (9.0モル)および水酸化ナトリウム360.0 g (9.0モル)の水溶液1500 mlを加えた。その後、60~70℃で16時間攪拌した。反応終了確認後、反応溶液を水に注ぎ酢酸エチルで抽出した。得られた有機層を水および食塩水で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、濃赤色油状の5,5-ジメチル-3-エチルチオ-2-イソオキサゾリンの粗化合物270.0 g得た。

【0113】

<参考例8>

5,5-ジメチル-3-エチルスルホニル-2-イソオキサゾリンの製造

5,5-ジメチル-3-エチルチオ-2-イソオキサゾリンの粗油状物270.0 g (1.7モル)をクロロホルム1.0 lに溶解し、氷冷下、m-クロロ過安息香酸1050 g (純度70%, 6.1モル)を加え1時間攪拌し、その後、さらに室温で12時間攪拌した。反応終了確認後、析出したm-クロロ安息香酸を濾別し、濾液を亜硫酸水素ナトリウム水溶液、炭酸水素ナトリウム水溶液、水及び食塩水で順次洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、残渣をn-ヘキサンで洗浄し、白色粉末の5,5-ジメチル-3-エチルスルホニル-2-イソオキサゾリン133.6 g (収率65.4%)を得た。

【0114】

<参考例9>

1-フェニル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-5-オールの製造

トリフルオロアセト酢酸エチルエステル34.1 g (184.9ミリモル)のエタノール500 ml溶液にフェニルヒドラジン20 g (184.9ミリモル)及び濃塩酸4 mlを加えた後、1時間加熱還流した。反応終了後、減圧下溶媒を大部分

留去し、残渣に水を加えて結晶を析出させた。ろ過し、得られた結晶をろ液が中性になるまで水で洗浄した後、乾燥して、黄土色結晶の1-フェニル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-5-オール 37.1 g (収率 87.9%)を得た。

($^1\text{H-NMR}$ 値 (CDCl_3/TMS δ (ppm)) : 7.68-7.41(5H, m), 5.86(1H, s), 3.71(1H, s)

【0115】

<参考例10>

5-クロロ-1-フェニル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-カルボアルデヒドの製造

N,N-ジメチルホルムアミド 7.7 g (105.2 ミリモル)に、氷冷下、オキシ塩化リン 33.6 g (219.1 ミリモル)を加えた。次に、室温で1-フェニル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-5-オール 20 g (87.7 ミリモル)を加えた後、1時間加熱還流した。反応終了後、氷冷下、反応溶液を水中に注ぎクロロホルムで抽出した。得られた有機層を炭酸水素ナトリウム水溶液及び食塩水で順次洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒:ヘキサン-酢酸エチル混合溶媒)で精製し、白色結晶の5-クロロ-1-フェニル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-カルボアルデヒド 19.1 g (収率 79.1%)を得た。

($^1\text{H-NMR}$ 値 (CDCl_3/TMS δ (ppm)) : 10.06(1H, s), 7.57(5H, s)

【0116】

<参考例11>

(5-クロロ-1-フェニル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イル)-メタノールの製造

水素化リチウムアルミニウム 0.21 g (5.5 ミリモル)のTHF 70 ml 溶液を-30℃に冷却し、5-クロロ-1-フェニル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-カルボアルデヒド 3 g (10.9 ミリモル)のテトラヒドロフラン 30 ml 溶液を徐々に加えた。さらに-30℃で30分間攪拌した。反応

終了後、酢酸エチルを加えて攪拌した後、水を加え、しばらく攪拌した。この反応混合物を減圧ろ過し、ろ液を酢酸エチルで抽出した。得られた有機層を食塩水で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、白色結晶の(5-クロロ-1-フェニル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イル)-メタノール 3.0 g (収率 99.9%) を得た。

(¹H-NMR値 (CDCl₃/TMS δ (ppm)) : 7.54-7.51(5H, m), 4.71(2H, d), 1.79(1H, b)

【0117】

<参考例 12>

4-ブロモメチル-5-クロロ-1-フェニル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾールの製造

(5-クロロ-1-フェニル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イル)-メタノール 3.0 g (10.9 ミリモル) のジエチルエーテル 60 ml 溶液を -10℃ に冷却し、三臭化リン 1.0 g (3.8 ミリモル) を加え、さらに室温で 1 時間攪拌した。反応終了後、反応溶液を水中に注ぎ酢酸エチルで抽出した。得られた有機層を食塩水で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、白色結晶の 4-ブロモメチル-5-クロロ-1-フェニル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール 3.6 g (収率 95.8%) を得た。

(¹H-NMR値 (CDCl₃/TMS δ (ppm)) : 7.58-7.48(5H, m), 4.48(2H, s)

【0118】

<参考例 13>

5-フルオロ-1-フェニル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-カルボアルデヒドの製造

5-クロロ-1-フェニル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-カルボアルデヒド 33.0 g (120.1 ミリモル) のジメチルスルホキシド 500 ml 溶液に、ふっ化カリウム 10.5 g (180.2 ミリモル) を加え、100℃ で 2 時間攪拌した。反応終了後、反応溶液を水中に注ぎ酢酸エチルで抽出した。得られた有機層を食塩水で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒: ヘキ

サン-酢酸エチル混合溶媒)で精製し、5-フルオロ-1-フェニル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-カルボアルデヒド 26.5 g (収率 85.0%) を得た。

($^1\text{H-NMR}$ 値 (CDCl_3/TMS δ (ppm)) : 9.96(1H, s), 7.68-7.51(5H, m)

<参考例 14>

【0119】

(5-フルオロ-1-フェニル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イル)-メタノールの製造

水素化ホウ素ナトリウム 1.6 g (41.0 ミリモル) のメタノール 300 ml 溶液に、氷冷下、5-フルオロ-1-フェニル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-カルボアルデヒド 26.5 g (102.5 ミリモル) のメタノール 200 ml 溶液を加え、0℃で30分間攪拌した。反応終了後、反応溶液を水中に注ぎ酢酸エチルで抽出した。得られた有機層を食塩水で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、(5-フルオロ-1-フェニル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イル)-メタノール 28.5 g (収率 100%) を得た。

($^1\text{H-NMR}$ 値 (CDCl_3/TMS δ (ppm)) : 7.65-7.41(5H, m), 4.68(2H, d), 1.73(1H, t)

【0120】

<参考例 15>

4-ブロモメチル-5-フルオロ-1-フェニル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾールの製造

(5-フルオロ-1-フェニル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イル)-メタノール 27.5 g (105.7 ミリモル) のジエチルエーテル 300 ml 溶液を 0℃に冷却し、三臭化りん 10.0 g (37.0 ミリモル) を加え、さらに室温で2時間攪拌した。反応終了後、反応溶液を水中に注ぎジエチルエーテルで抽出した。得られた有機層を食塩水で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、4-ブロモメチル-5-フルオロ-1-フェニル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール 30.3 g (収率 88.8%) を

得た。

($^1\text{H-NMR}$ 値 (CDCl_3/TMS δ (ppm)) : 7.66-7.42(5H, m), 4.44(2H, s)

<参考例 16>

【0121】

1-tert-ブチル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-5-オール
の製造

トリフルオロアセト酢酸エチルエステル 552.3 g (3.0 モル) のエタノール
1500 ml 溶液に tert-ブチルヒドラジン塩酸塩 373.8 g (3.0 モル) 及び
濃塩酸 50 ml を加えた後、2 日間加熱還流した。反応終了後、減圧下溶媒を大
部分留去し、残渣を水中に注ぎ酢酸エチルで抽出した。得られた有機層を水及び
食塩水で順次洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去
し、残渣を n-ヘキサンで洗浄し、白色粉末の 1-tert-ブチル-3-トリフル
オロメチル-1H-ピラゾール-5-オール 369.0 g (収率 59.1%) を得た。

。

【0122】

<参考例 17>

1-tert-ブチル-5-クロロ-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール
-4-カルボアルデヒドの製造

N,N-ジメチルホルムアミド 87.7 g (1.2 モル) に、氷冷下、オキシ塩化
リン 462.0 g (3.0 モル) を加えた。次に、室温で 1-tert-ブチル-3-トリ
フルオロメチル-1H-ピラゾール-5-オール 208.2 g (1.0 モル) を加
えた後、10 時間加熱還流した。反応終了後、反応溶液を水中に注ぎクロロホル
ムで抽出した。得られた有機層を水、5%水酸化ナトリウム水溶液及び水で順次
洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、残渣をシ
リカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒: ヘキサン-酢酸エチル混合溶媒)
で精製し、白色結晶の 1-tert-ブチル-5-クロロ-3-トリフルオロメチル
-1H-ピラゾール-4-カルボアルデヒド 131.5 g (収率 21.7%) を得
た。

($^1\text{H-NMR}$ 値 (CDCl_3/TMS δ (ppm)) : 9.97(1H, d), 1.76(9H, s)

【0123】

<参考例18>

(1-tert-ブチル-5-クロロ-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イル)-メタノールの製造

1-tert-ブチル-5-クロロ-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-カルボアルデヒド 39.9 g (156.9ミリモル)のメタノール 300 ml 溶液を 0℃に冷却し、水素化ホウ素ナトリウム 6.5 g (172.6ミリモル)を徐々に加え、さらに室温で3時間攪拌した。反応終了後、反応溶液を水中に注ぎ酢酸エチルで抽出した。得られた有機層を食塩水で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、(1-tert-ブチル-5-クロロ-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イル)-メタノール 37.7 g (収率 93.6%)を得た。

(¹H-NMR値 (CDCl₃/TMS δ (ppm)) : 4.60(2H, d), 1.72(9H, s), 1.58(1H, t)

【0124】

<参考例19>

4-ブロモメチル-1-tert-ブチル-5-クロロ-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾールの製造

(1-tert-ブチル-5-クロロ-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イル)-メタノール 9.2 g (35.7ミリモル)のジエチルエーテル 100 ml 溶液を -10℃に冷却し、三臭化リン 11.6 g (42.9ミリモル)を加え、さらに室温で一夜攪拌した。反応終了後、反応溶液を氷水中に注ぎジエチルエーテルで抽出した。得られた有機層を食塩水で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、4-ブロモメチル-1-tert-ブチル-5-クロロ-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール 10.0 g (収率 87.3%)を得た。

【0125】

<参考例20>

(1-tert-ブチル-5-クロロ-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イル)-メタンチオールの製造

水酸化ナトリウム水和物 21.8 g (純度 70%、272.2 ミリモル) の N, N-ジメチルホルムアミド 300 ml 溶液に 4-ブromoメチル-1-tert-ブチル-5-クロロ-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール 43.5 g (136.1 ミリモル) を加え、さらに室温で一夜攪拌した。反応終了後、反応溶液を氷水中に注ぎジエチルエーテルで抽出した。得られた有機層を食塩水で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、(1-tert-ブチル-5-クロロ-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イル)-メタンチオール 32.3 g (収率 87.0%) を得た。

(¹H-NMR 値 (CDCl₃/TMS δ (ppm)) : 3.65 (2H, d), 1.90 (1H, t), 1.70 (9H, s)

【0126】

<参考例 21>

1-tert-ブチル-5-メトキシ-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾールの製造

1-tert-ブチル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-5-オール 18.8 g (90.3 ミリモル) の N, N-ジメチルホルムアミド 100 ml 溶液に、室温で無水炭酸カリウム 15.0 g (108.4 ミリモル) 及びヨウ化メチル 19.3 g (135.5 ミリモル) を加え、さらに 15 時間攪拌した。反応終了後、反応溶液を水中に注ぎジエチルエーテルで抽出した。得られた有機層を水及び食塩水で順次洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、1-tert-ブチル-5-メトキシ-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール 20.0 g (収率 99.8%) を得た。

【0127】

<参考例 22>

1-tert-ブチル-4-クロロメチル-5-メトキシ-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾールの製造

1-tert-ブチル-5-メトキシ-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール 20.0 g (90.1 ミリモル) の酢酸 90 ml 溶液に、パラホルムアルデヒド 5.4 g (ホルムアルデヒド換算 180.2 ミリモル) 及び濃塩酸 20 ml を加え 60 °C で 30 分間加熱攪拌した。反応終了後、反応溶液を水中に注ぎジイソプロピル

エーテルで抽出した。得られた有機層を水で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、1-tert-ブチル-4-クロロメチル-5-メトキシ-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール 21.7 g (収率 89.0%) を得た。

【0128】

<参考例 23>

3-メトキシ-1-メチル-5-トリフルオロメチル-1H-ピラゾールの製造

3-ヒドロキシ-1-メチル-5-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール 10.0 g (60.2 ミリモル) の N, N-ジメチルホルムアミド 50 ml 溶液に、室温で無水炭酸カリウム 10.0 g (72.3 ミリモル) 及びヨウ化メチル 12.8 g (90.3 ミリモル) を加え、さらに 15 時間攪拌した。反応終了後、反応溶液を水中に注ぎジエチルエーテルで抽出した。得られた有機層を水及び食塩水で順次洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、3-メトキシ-1-メチル-5-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール 9.8 g (収率 90.7%) を得た。

【0129】

<参考例 24>

4-クロロメチル-3-メトキシ-1-メチル-5-トリフルオロメチル-1H-ピラゾールの製造

3-メトキシ-1-メチル-5-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール 1.00 g (5.6 ミリモル) の酢酸 25 ml 溶液に、パラホルムアルデヒド 0.45 g (ホルムアルデヒド換算 15.0 ミリモル) 及び濃塩酸 5 ml を加え 80℃ で 2 時間加熱攪拌した。反応終了後、反応溶液を水中に注ぎ炭酸カリウムを用いて中和した後、酢酸エチルで抽出した。得られた有機層を水洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒: ヘキサン-酢酸エチル混合溶媒) で精製し 4-クロロメチル-3-メトキシ-1-メチル-5-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール 0.83 g (収率 65.0%) を得た。

【0130】

<参考例 25>

5-フルオロ-1-メチル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-カルボアルデヒドの製造

5-クロロ-1-メチル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-カルボアルデヒド 60.4 g (282.7 ミリモル) のジメチルスルホキシド 700 ml 溶液に、ふっ化カリウム 42.0 g (711.9 ミリモル) を加え、120~140℃で5時間攪拌した。反応終了確認後、反応溶液を水に注ぎ酢酸エチルで抽出した。得られた有機層を水および食塩水で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒: ヘキサン-酢酸エチル混合溶媒)で精製し、5-フルオロ-1-メチル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-36.8 g (収率 66.0%) を得た。

【0131】

<参考例 26>

(5-フルオロ-1-メチル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イル)-メタノールの製造

水素化ホウ素ナトリウム 3.9 g (102.6 ミリモル) のメタノール 500 ml に溶液、氷冷下、5-フルオロ-1-メチル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-カルボアルデヒド 36.8 g (187.6 ミリモル) のメタノール 200 ml 溶液を加えた。0℃で30分間攪拌した。反応終了確認後、反応溶液を水に注ぎ酢酸エチルで抽出した。得られた有機層を水および食塩水で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、(5-フルオロ-1-メチル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イル)-メタノール 35.4 g (収率 95.4%) を得た。

【0132】

<参考例 27>

4-プロモメチル-5-フルオロ-1-メチル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾールの製造

5-フルオロ-1-メチル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-カルボアルデヒド 35.4 g (178.7 ミリモル) のジエチルエーテル 500 ml 溶液を -30℃ に冷却し、三臭化りん 54.0 g (199.5 ミリモル) を加えた。室温で 12 時間攪拌した。反応終了確認後、反応溶液を水に注ぎジエチルエーテルで抽出した。得られた有機層を水及び食塩水で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、4-ブロモメチル-5-フルオロ-1-メチル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール 31.4 g (収率 80.8 %) を得た。

【0133】

<参考例 28>

(エトキシカルボニル)マロンジアルデヒドの製造

水素化ナトリウム 12.6 g (純度 60%、525.0 ミリモル) をジエチルエーテルで数回デカントした後、ジエチルエーテル 500 ml 溶液とした。そして、窒素気流下、0~10℃ で、ギ酸エチル 194 g (2.6 モル) および 3,3-ジエトキシプロピオン酸エチルエステル 50 g (262.0 ミリモル) を加えた。その後、室温で 15 時間攪拌し、反応終了確認後、反応溶液を水に注ぎ、ジエチルエーテルで洗浄した。得られた水層を塩酸で pH 1 とした後、ジクロロメタンで抽出した。更に、得られた有機層を食塩水で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、濃赤色油状の(エトキシカルボニル)マロンジアルデヒドの粗化合物 37.6 g (収率 100%) を得た。

(¹H-NMR 値 (CDCl₃/TMS δ (ppm)) : 9.09(2H, s), 5.26(1H, s), 4.27(2H, q), 1.28(3H, t)

【0134】

<参考例 29>

1H-ピラゾール-4-カルボン酸エチルエステルの製造

(エトキシカルボニル)マロンジアルデヒド 27.6 g (192 ミリモル) のエタノール 150 ml 溶液に氷冷下、ヒドラジン 6.2 g (193 ミリモル) を加え、室温で 17 時間攪拌した。その後、減圧下エタノールを留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒: ジクロロメタン-酢酸エチル混合溶媒)

で精製し、黄色結晶の 1 H-ピラゾール-4-カルボン酸エチルエステル 19.4 g (72.4%)を得た

(¹H-NMR値 (CDCl₃/TMS δ (ppm)) : 8.08(2H, s), 5.30(1H, s), 4.31(2H, q), 1.36(3H, t)

【0135】

<参考例 30>

1-エチル-1 H-ピラゾール-4-カルボン酸エチルエステルの製造

1 H-ピラゾール-4-カルボン酸エチルエステル 1.5 g (10.7 ミリモル) の N, N-ジメチルホルムアミド 50 ml 溶液に無水炭酸カリウム 3.7 g (26.8 ミリモル), ヨウ化エチル 4.2 g (26.6 ミリモル)を加え、室温で 20 時間攪拌した。反応終了確認後、反応溶液を水に注ぎ、酢酸エチルで抽出した。得られた有機層を水および食塩水で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒:ヘキサン-酢酸エチル混合溶媒)で精製し、黄色油状物の 1-エチル-1 H-ピラゾール-4-カルボン酸エチルエステル 1.6 g (収率 88.9%)を得た。

(¹H-NMR値 (CDCl₃/TMS δ (ppm)) : 7.90(2H, s), 4.28(2H, q), 4.18(2H, q), 1.51(3H, t), 1.35(3H, t)

【0136】

<参考例 31>

3, 5-ジクロロ-1-エチル-1 H-ピラゾール-4-カルボン酸エチルエステルの製造

1-エチル-1 H-ピラゾール-4-カルボン酸エチルエステル 1.6 g (9.5 ミリモル), N-クロロこはく酸イミド 5.1 g (38.3 ミリモル)をガラス封管に入れ、160℃で 6 時間反応させた。反応終了後、室温まで冷却し、反応物を四塩化炭素およびクロロホルムで洗浄、減圧ろ過した。得られたろ液(有機層)を水および食塩水で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒:ヘキサン-酢酸エチル混合溶媒)で精製し、黄色油状物の 3, 5-ジクロロ-1-エチル-1 H-ピラゾール-4-カルボン酸エチルエステル 1.0 g (収率 44.2%)を得た。

($^1\text{H-NMR}$ 値 (CDCl_3/TMS δ (ppm)) : 4.36(2H, q), 4.21(2H, q), 1.44(3H, t), 1.38(3H, t)

【0137】

<参考例32>

(3,5-ジクロロ-1-エチル-1H-ピラゾール-4-イル)メタノールの製造

水素化リチウムアルミニウム 0.16 g (4.2ミリモル)のテトラヒドロフラン 70 ml 溶液を -50°C に冷却し、3,5-ジクロロ-1-エチル-1H-ピラゾール-4-カルボン酸エチルエステル 1.0 g (4.2ミリモル)のテトラヒドロフラン 30 ml 溶液をゆっくり滴下し、更に -50°C で3時間攪拌した。反応終了確認後、酢酸エチルを加えて、しばらく攪拌した後、更に水を加え、しばらく攪拌した。減圧ろ過し、ろ液を酢酸エチルで抽出した。得られた有機層を水および食塩水で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、茶色油状物の(3,5-ジクロロ-1-エチル-1H-ピラゾール-4-イル)メタノール 0.82 g (収率100%)を得た。

($^1\text{H-NMR}$ 値 (CDCl_3/TMS δ (ppm)) : 4.52(2H, s), 4.16(2H, q), 1.43(3H, t)

【0138】

<参考例33>

4-ブロモメチル-3,5-ジクロロ-1-エチル-1H-ピラゾールの製造
(3,5-ジクロロ-1-エチル-1H-ピラゾール-4-イル)メタノール 0.82 g (4.2ミリモル)のジエチルエーテル 50 ml 溶液を -30°C に冷却し、三臭化リン 1.3 g (4.8ミリモル)を加え、更に室温で12時間攪拌した。反応終了確認後、反応溶液を水に注ぎ、酢酸エチルで抽出した。得られた有機層を水および食塩水で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、黄色油状物の4-ブロモメチル-3,5-ジクロロ-1-エチル-1H-ピラゾール 0.9 g (収率81.8%)を得た。

($^1\text{H-NMR}$ 値 (CDCl_3/TMS δ (ppm)) : 4.33(2H, s), 4.13(2H, q), 1.43(3H, t)

【0139】

<参考例34>

3-ジフルオロメチルー1-メチルー1H-ピラゾール-5-オールの製造
ジフルオロアセト酢酸エチルエステル30.0 g (180.6ミリモル)のエタノール200 ml 溶液にメチルヒドラジン8.3 g (180.6ミリモル)及び濃塩酸5 ml を加えた後、2日間加熱還流した。反応終了後、減圧下溶媒を大部分留去した。残渣を水中に注ぎクエン酸でpH 4とした後、酢酸エチルで抽出した。得られた有機層を水及び食塩水で順次洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒:ヘキサン-酢酸エチル混合溶媒)で精製し、3-ジフルオロメチルー1-メチルー1H-ピラゾール-5-オール8.9 g (収率33.3%)を得た。

【0140】

<参考例35>

5-クロロ-3-ジフルオロメチルー1-メチルー1H-ピラゾール-4-カルボアルデヒドの製造

N,N-ジメチルホルムアミド7.9 g (108.0ミリモル)に、氷冷下、オキシ塩化リン41.6 g (270.1ミリモル)を加えた。次に、室温で3-ジフルオロメチルー1-メチルー1H-ピラゾール-5-オール8.0 g (54.0ミリモル)を加えた後、4時間加熱還流した。反応終了後、反応溶液を水中に注ぎクロロホルムで抽出した。得られた有機層を水、5%水酸化ナトリウム水溶液及び水で順次洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒:ヘキサン-酢酸エチル混合溶媒)で精製し、白色結晶の5-クロロ-3-ジフルオロメチルー1-メチルー1H-ピラゾール-4-カルボアルデヒド7.7 g (収率73.3%)を得た。

(¹H-NMR値 (CDCl₃/TMS δ (ppm)) :9.96(1H, s), 6.90(1H, t, J=53.6Hz), 3.93(3H, s)

【0141】

<参考例36>

(5-クロロ-3-ジフルオロメチルー1-メチルー1H-ピラゾール-4-イル)-メタノールの製造

5-クロロ-3-ジフルオロメチルー1-メチルー1H-ピラゾール-4-カ

ルボアルデヒド 7.2 g (37.0 ミリモル) のメタノール 100 ml 溶液を 0℃ に冷却し、水素化ホウ素ナトリウム 2.1 g (55.5 ミリモル) を徐々に加え、さらに室温で 3 時間攪拌した。反応終了後、反応溶液を水中に注ぎ酢酸エチルで抽出した。得られた有機層を食塩水で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、(5-クロロ-3-ジフルオロメチル-1-メチル-1H-ピラゾール-4-イル)-メタノール 3.8 g (収率 52.1%) を得た。

(¹H-NMR 値 (CDCl₃/TMS δ (ppm)) : 6.70 (1H, t, J=40.8 Hz), 4.63 (2H, s), 3.86 (3H, s), 1.79 (1H, br)

【0142】

<参考例 37>

4-ブロモメチル-5-クロロ-3-ジフルオロメチル-1-メチル-1H-ピラゾールの製造

(5-クロロ-3-ジフルオロメチル-1-メチル-1H-ピラゾール-4-イル)-メタノール 2.0 g (10.0 ミリモル) のジエチルエーテル 50 ml 溶液を -10℃ に冷却し、三臭化リン 1.0 g (3.5 ミリモル) を加え、さらに室温で一晩攪拌した。反応終了後、反応溶液を氷水中に注ぎジエチルエーテルで抽出した。得られた有機層を食塩水で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、4-ブロモメチル-5-クロロ-3-ジフルオロメチル-1-メチル-1H-ピラゾール 2.6 g (収率 100.0%) を得た。

【0143】

<参考例 38>

トリフルオロアセトアルデヒドオキシムエーテレート の製造

トリフルオロアセトアルデヒドヘミエチルアセタール 50.0 g (347.0 ミリモル) のメタノール 80 ml 溶液に、ヒドロキシルアミン塩酸塩 24.1 g (347.0 ミリモル)、水 160 ml を加え、氷冷下、50% 水酸化ナトリウム水溶液 80.0 g (1.7 モル) を滴下した。滴下終了後室温で 6 時間攪拌した。反応終了後、10% 塩酸を加えて pH 6 とし、ジエチルエーテルで抽出した。減圧下溶媒を留去し、残渣を蒸留し、トリフルオロアセトアルデヒドオキシムエーテレート 24.7 g (収率 38.0%) を得た。

【0144】

<参考例 39>

トリフルオロアセトヒドロキシモイルブロミドエーテレート¹の製造

トリフルオロアセトアルデヒドオキシムエーテレート 24.7 g (131.7 ミリモル) の N,N-ジメチルホルムアミド 50 ml 溶液に、氷冷下、N-ブロモコハク酸イミド 38.8 g (218.0 ミリモル) の N,N-ジメチルホルムアミド 125 ml 溶液を加え、室温で 3 時間攪拌した。反応終了後、反応溶液を水中に注ぎジエチルエーテルで抽出した。得られた有機層を食塩水で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、残渣を蒸留し、褐色油状物質のトリフルオロアセトヒドロキシモイルブロミドエーテレート 33.3 g (収率 95.0%) を得た。

(¹H-NMR 値 (CDCl₃/TMS δ (ppm)) : 9.30(1H, s)

【0145】

<参考例 40>

4-エトキシカルボニル-5-メチル-3-トリフルオロメチルイソキサゾールの製造

アセト酢酸エチル 6.7 g (51.3 ミリモル) のメタノール 80 ml 溶液に、ナトリウムメトキシド 2.8 g (51.3 ミリモル) を加え、氷冷下、トリフルオロアセトヒドロキシモイルブロミドエーテレート 5.0 g (18.8 ミリモル) のメタノール 20 ml 溶液を加えた。室温で 3 時間攪拌した。反応終了後、減圧下溶媒を留去し、水を加え、クロロホルムで抽出した。得られた有機層を食塩水で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒:ヘキサノ-酢酸エチル混合溶媒)で精製し、無色油状物質の 4-エトキシカルボニル-5-メチル-3-トリフルオロメチルイソキサゾール 2.9 g (収率 69.0%) を得た。

(¹H-NMR 値 (CDCl₃/TMS δ (ppm)) : 4.36(2H, q), 2.77(3H, s), 1.37(3H, t)

【0146】

<参考例 41>

(5-メチル-3-トリフルオロメチルイソキサゾール-4-イル)-メタノ-

ルの製造

水素化リチウムアルミニウム 0.16 g (4.2 ミリモル) の THF 15 ml 溶液を 0℃ に冷却し、4-エトキシカルボニル-5-メチル-3-トリフルオロメチルイソキサゾール 0.93 g (4.2 ミリモル) の THF 15 ml 溶液を徐々に加えた。0℃ で 1 時間攪拌した。反応終了後、酢酸エチルを加えてしばらく攪拌した後、水を加え、しばらく攪拌した。減圧ろ過し、ろ液をジエチルエーテルで抽出した。得られた有機層を食塩水で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、(5-メチル-3-トリフルオロメチルイソキサゾール-4-イル)-メタノール 0.5 g (収率 60.0%) を得た。

(¹H-NMR 値 (CDCl₃/TMS δ (ppm)) : 4.60(2H, d), 2.54(3H, s), 1.66(1H, br)

【0147】

<参考例 42>

4-ブロモメチル-5-メチル-3-トリフルオロメチルイソキサゾールの製造

(5-メチル-3-トリフルオロメチルイソキサゾール-4-イル)-メタノール 0.45 g (2.5 ミリモル) のジエチルエーテル 10 ml 溶液を 0℃ に冷却し、三臭化りん 0.2 g (8.9 ミリモル) を加えた。室温で 1 時間攪拌した。反応終了後、反応溶液を水中に注ぎジエチルエーテルで抽出した。得られた有機層を食塩水で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、4-ブロモメチル-5-メチル-3-トリフルオロメチルイソキサゾール 0.5 g (収率 74.0%) を得た。

(¹H-NMR 値 (CDCl₃/TMS δ (ppm)) : 4.31(2H, d), 2.51(3H, s)

【0148】

<参考例 43>

(5-クロロ-3-メチル-イソチアゾール-4-イル)-メタノールの製造

水素化リチウムアルミニウム 0.42 g (11.0 ミリモル) の THF 10 ml 溶液に、-30℃ で 5-クロロ-3-メチル-イソチアゾール-4-カルボン酸エチルエステル 2.06 g (10.0 ミリモル) の THF 10 ml 溶液を滴下し、さらに同温度で 1 時間攪拌した。反応終了確認後、反応溶液に酢酸エチルを加えた

後、水中にあけ酢酸エチルで抽出した。得られた有機層を水及び食塩水で順次洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、(5-クロロ-3-メチル-イソチアゾール-4-イル)-メタノール 1.50 g (収率 91.5%) を得た。

【0149】

<参考例 44>

4-クロロメチル-5-クロロ-3-メチルイソチアゾールの製造

(5-クロロ-3-メチル-イソチアゾール-4-イル)-メタノール 1.50 g (9.15 ミリモル) のクロロホルム 10 ml 溶液に、室温で塩化チオニル 3.26 g (27.44 ミリモル) を加え 3 時間攪拌した。反応終了確認後、減圧下溶媒を留去し、4-クロロメチル-5-クロロ-3-メチルイソチアゾール 1.67 g (収率定量的) を得た。

【0150】

<参考例 45>

4-トリフルオロメチルニコチン酸メチルエステルの製造

4-トリフルオロメチルニコチン酸 4.6 g (24.1 ミリモル) の N, N-ジメチルホルムアミド 70 ml 溶液に、無水炭酸カリウム 6.7 g (48.6 ミリモル), ヨウ化メチル 6.9 g (48.6 ミリモル) を加え、室温で 12 時間攪拌した。反応終了確認後、反応溶液を水に注ぎ、酢酸エチルで抽出した。得られた有機層を水および食塩水で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒: ヘキサン-酢酸エチル混合溶媒)で精製し、黄色油状物の 4-トリフルオロメチルニコチン酸メチルエステル 2.77 g (収率 56.1%) を得た。

(¹H-NMR 値 (CDCl₃/TMS δ (ppm)) : 9.11(1H, s), 8.92(1H, d), 7.64(1H, d), 3.99(3H, s)

【0151】

<参考例 46>

(4-トリフルオロメチルピリジン-3-イル)-メタノールの製造

水素化リチウムアルミニウム 0.37 g (9.7 ミリモル) の THF 100 ml 溶

液を -50°C に冷却し、4-トリフルオロメチルニコチン酸メチルエステル2.0 g (9.8ミリモル)のTHF 30 ml 溶液をゆっくり滴下し、更に -50°C で3時間攪拌した。反応終了確認後、酢酸エチルを加えて、しばらく攪拌した後、更に水を加え、再度しばらく攪拌した。反応混合物を減圧ろ過し、ろ液を酢酸エチルで抽出した。得られた有機層を水および食塩水で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒:ヘキサン-酢酸エチル混合溶媒)で精製し、黄色油状物の(4-トリフルオロメチルピリジン-3-イル)メタノール0.6 g (収率35.3%)を得た。

($^1\text{H-NMR}$ 値 (CDCl_3/TMS δ (ppm)) : 9.00(1H, s), 8.73(1H, d), 7.51(1H, d), 4.95(2H, s)

【0152】

<参考例47>

3-ブロモメチルー4-トリフルオロメチルピリジンの製造

(4-トリフルオロメチルピリジン-3-イル)メタノール0.6 g (3.4ミリモル)のジエチルエーテル50 ml 溶液を -30°C に冷却し、三臭化リン1.4 g (5.2ミリモル)を加え、更に室温で12時間攪拌した。反応終了確認後、反応溶液を水に注ぎ、酢酸エチルで抽出した。得られた有機層を水および食塩水で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、黄色油状物の3-ブロモメチルー4-トリフルオロメチルピリジン0.61 g (収率75.3%)を得た。

($^1\text{H-NMR}$ 値 (CDCl_3/TMS δ (ppm)) : 8.88(1H, s), 8.73(1H, d), 7.54(1H, d), 4.63(2H, s)

【0153】

<参考例48>

5-ブロモ-4-ヒドロキシ-6-トリフルオロメチルピリミジンの製造

4-ヒドロキシ-6-トリフルオロメチルピリミジン49.2 g (300.0ミリモル)の酢酸600 ml 溶液に、室温で無水酢酸ナトリウム77.5 g (945.0ミリモル)を加えた。さらに 45°C で反応溶液中に臭素50.3 g (315ミリ

モル)を徐々に加え、同温度で3時間攪拌した。反応終了確認後、減圧下溶媒を留去した。残渣を水にあげ、酢酸エチルで抽出した。得られた有機層を水及び食塩水で順次洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、残渣をn-ヘキサンで洗浄し5-ブロモ-4-ヒドロキシ-6-トリフルオロメチルピリミジン38.9 g (収率53.4%)を得た。

【0154】

<参考例49>

5-ブロモ-4-クロロ-6-トリフルオロメチルピリミジンの製造

5-ブロモ-4-ヒドロキシ-6-トリフルオロメチルピリミジン24.3 g (100.0ミリモル)をオキシ塩化リン18.5 g (120.0ミリモル)に懸濁させ、100℃で2時間攪拌した。反応終了確認後、反応溶液を徐々に水にあげクロロホルムで抽出した。得られた有機層を水及び食塩水で順次洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、5-ブロモ-4-クロロ-6-トリフルオロメチルピリミジン21.5 g (収率82.4%)を得た。

【0155】

<参考例50>

5-ブロモ-4-メトキシ-6-トリフルオロメチルピリミジンの製造

5-ブロモ-4-クロロ-6-トリフルオロメチルピリミジン21.5 g (82.2ミリモル)のメタノール100 ml溶液に、室温でナトリウムメトキシド16.7 ml (28%メタノール溶液 86.4ミリモル)を加え攪拌した。反応終了確認後、減圧下溶媒を留去した。残渣を水にあげ、クロロホルムで抽出した。得られた有機層を水及び食塩水で順次洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、残渣をn-ヘキサンで洗浄し、5-ブロモ-4-メトキシ-6-トリフルオロメチルピリミジン19.2 g (収率91.0%)を得た。

【0156】

<参考例51>

5-ブロモ-4-エトキシ-6-トリフルオロメチルピリミジンの製造

5-ブロモ-4-クロロ-6-トリフルオロメチルピリミジン3.00 g (11

、48ミリモル)のエタノール50ml溶液に、室温でナトリウムエトキシド0.94g(13.77ミリモル)を加え攪拌した。反応終了確認後、減圧下溶媒を留去した。残渣を水にあけ、クロロホルムで抽出した。得られた有機層を水及び食塩水で順次洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し5-ブロモ-4-エトキシ-6-トリフルオロメチルピリミジン2.44g(収率82.9%)を得た。

【0157】

<参考例52>

4-メトキシ-6-トリフルオロメチルピリミジン-5-カルボアルデヒドの製造

5-ブロモ-4-メトキシ-6-トリフルオロメチルピリミジン10.3g(40.0ミリモル)のテトラヒドロフラン100ml溶液に、-65~-60℃でn-ブチルリチウム30.0ml(1.6mol/l n-ヘキサン溶液48.0ミリモル)を徐々に加えた後、30分間攪拌した。さらに同温度で、ギ酸エチル3.6g(48.0ミリモル)を加えた後、同温度で3時間攪拌した。反応溶液を水中に注ぎ酢酸エチルで抽出した。得られた有機層を水及び食塩水で順次洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、4-メトキシ-6-トリフルオロメチルピリミジン-5-カルボアルデヒド1.3g(収率15.8%)を得た。

(¹H-NMR値(CDCl₃/TMS δ(ppm)): 10.41(1H, q), 8.98(1H, s), 4.18(3H, s)

【0158】

<参考例53>

4-エトキシ-6-トリフルオロメチルピリミジン-5-カルボアルデヒドの製造

5-ブロモ-4-エトキシ-6-トリフルオロメチルピリミジン5.76g(21.3ミリモル)のTHF250ml溶液を-78℃に冷却し、n-ブチルリチウム22.6ml(1.6mol/l n-ヘキサン溶液36.1ミリモル)を滴下し、40分間攪拌した。ギ酸メチル2.7g(45.1ミリモル)を加え、さらに1.5時間攪拌した。反応終了後、塩化アンモニウム水溶液を加え、ジエチ

ルエーテルで抽出した。得られた有機層を食塩水で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒:ヘキサン-酢酸エチル混合溶媒)で精製し、4-エトキシ-6-トリフルオロメチルピリミジン-5-カルボアルデヒド 3.82 g (収率 81.6%) を得た。

(¹H-NMR値 (CDCl₃/TMS δ (ppm)) : 10.41(1H, s), 8.95(1H, s), 4.63(2H, q), 1.48(3H, t)

【0159】

<参考例 54>

(4-メトキシ-6-トリフルオロメチルピリミジン-5-イル)-メタノールの製造

4-メトキシ-6-トリフルオロメチルピリミジン-5-カルボアルデヒド 1.3 g (6.3 ミリモル) のメタノール 30 ml 溶液に、室温で水素化ホウ素ナトリウム 0.24 g (6.3 ミリモル) を徐々に加え 3 時間攪拌した。反応終了確認後、水中に注ぎ酢酸エチルで抽出した。得られた有機層を水及び食塩水で順次洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、(4-メトキシ-6-トリフルオロメチルピリミジン-5-イル)-メタノール 0.42 g (収率 32.1%) を得た。

(¹H-NMR値 (CDCl₃/TMS δ (ppm)) : 8.93(1H, s), 4.81(2H, s), 4.13(3H, s), 2.26(1H, br)

【0160】

<参考例 55>

(4-エトキシ-6-トリフルオロメチルピリミジン-5-イル)-メタノールの製造

水素化ホウ素ナトリウム 1.7 g (45.7 ミリモル) のメタノール 50 ml 溶液に、氷冷下、4-エトキシ-6-トリフルオロメチルピリミジン-5-カルボアルデヒド 3.82 g (17.2 ミリモル) のメタノール 50 ml 溶液を加え、さらに 0℃ で 1 時間攪拌した。反応終了後、反応溶液を水中に注ぎ酢酸エチルで抽出した。得られた有機層を食塩水で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥し

た。減圧下溶媒を留去し、(4-エトキシ-6-トリフルオロメチルピリミジン-5-イル)-メタノール 3.77 g (収率 97.8%) を得た。

(¹H-NMR 値 (CDCl₃/TMS δ (ppm)) : 8.80(1H, s), 4.81(2H, s), 4.59(2H, q), 2.28(1H, b), 1.48(3H, t)

【0161】

<参考例 56>

5-クロロメチル-4-メトキシ-6-トリフルオロメチルピリミジンの製造
(4-メトキシ-6-トリフルオロメチルピリミジン-5-イル)-メタノール 0.42 g (2.02 ミリモル) のクロロホルム 10 ml 溶液に、室温で塩化チオニル 1.19 g (10.1 ミリモル) を加え 3 時間攪拌した。反応終了確認後、減圧下溶媒を留去し、5-クロロメチル-4-メトキシ-6-トリフルオロメチルピリミジン 0.45 g (収率: 定量的) を得た。

【0162】

<参考例 57>

5-ブロモメチル-4-エトキシ-6-トリフルオロメチルピリミジンの製造
(4-エトキシ-6-トリフルオロメチルピリミジン-5-イル)-メタノール 3.77 g (17.0 ミリモル) のジエチルエーテル 50 ml 溶液を 0℃ に冷却し、三臭化りん 2.0 g (7.2 ミリモル) を加えた。室温で 1 時間攪拌した。生じた塩をメタノールで溶解し、さらに 1 時間攪拌した。反応溶液を水中に注ぎジエチルエーテルで抽出した。得られた有機層を食塩水で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、5-ブロモメチル-4-エトキシ-6-トリフルオロメチルピリミジンの粗化合物を得た。

(¹H-NMR 値 (CDCl₃/TMS δ (ppm)) : 8.79(1H, s), 4.61(2H, q), 4.55(2H, s), 1.49(3H, t)

【0163】

<参考例 58>

4-メトキシ-6-トリフルオロメチルピリミジン-5-カルボアルデヒドの製造

5-ブロモ-4-メトキシ-6-トリフルオロメチルピリミジン 10.3 g (4

0.0ミリモル)のテトラヒドロフラン100ml溶液に、 $-65 \sim -60^{\circ}\text{C}$ でn-ブチルリチウム(1.6mol/l n-ヘキサン溶液)30.0ml(48.0ミリモル)を徐々に加えた後、30分間攪拌した。さらに同温度で、ギ酸エチル3.6g(48.0ミリモル)を加えた後、同温度で3時間攪拌した。反応溶液を水中に注ぎ酢酸エチルで抽出した。得られた有機層を水及び食塩水で順次洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、4-メトキシ-6-トリフルオロメチルピリミジン-5-カルボアルデヒド1.3g(収率15.8%)を得た。

($^1\text{H-NMR}$ 値 (CDCl_3/TMS δ (ppm)) : 10.41(1H, q), 8.98(1H, s), 4.18(3H, s)

【0164】

<参考例59>

(2-クロロ-4-メチルピリジン-3-イル)メタノールの製造

水素化リチウムアルミニウム0.4g(10.0ミリモル)のテトラヒドロフラン30ml懸濁液に、 $-65 \sim -60^{\circ}\text{C}$ でメチル 2-クロロ-4-メチルニコチン酸1.9g(10.0ミリモル)のTHF5.0ml溶液を徐々に加えた後、30分間攪拌した。さらに -20°C で、1時間攪拌した。反応溶液を水中に注ぎ酢酸エチルで抽出した。得られた有機層を水及び食塩水で順次洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、(2-クロロ-4-メチルピリジン-3-イル)メタノール0.6g(収率38.2%)を得た。

($^1\text{H-NMR}$ 値 (CDCl_3/TMS δ (ppm)) : 8.19(1H, d), 7.08(1H, d), 4.85(2H, s), 2.49(3H, s)

【0165】

<参考例60>

3-アセチル-4-クロロメチル-2,5-ジクロロチオフェンの製造

3-アセチル-2,5-ジクロロチオフェン5.0g(32.4ミリモル)のクロロメチルメチルエーテル26ml(323.0ミリモル)溶液に、氷冷下 10°C での四塩化チタン(2mol/lジクロロメタン溶液)33ml(66.0ミリモル)を滴下した。その後室温で2時間攪拌した。反応終了後、反応溶液を氷水中に注ぎ

クロロホルムで抽出した。得られた有機層を重曹及び水、食塩水で順次洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒:ヘキサン/酢酸エチル=9/1)で精製し、黄色結晶の3-アセチル-4-クロロメチル-2,5-ジクロロチオフェン2.6 g (収率39.7%)を得た。

($^1\text{H-NMR}$ 値 (CDCl_3/TMS δ (ppm)) : 4.70 (2H, s), 2.56 (3H, s), 2.54 (3H, s), 2.39 (3H, s)

【0166】

<参考例61>

3-ブロモ-2-ブロモメチルベンゾフランの製造

3-ブロモ-2-メチルベンゾフラン2.8 g (13.3ミリモル)のモノクロロベンゼン30 ml溶液に、N-ブロモコハク酸イミド2.7 g (15.3ミリモル)及びアゾビスイソブチロニトリル0.4 g (2.7ミリモル)を加えた後、80℃で30分間攪拌した。原料消失を確認した後、反応溶液を室温にまで冷却した。不溶物を濾別し、濾液を減圧下溶媒を留去した。残渣を水中に注ぎ酢酸エチルで抽出した。得られた有機層を水及び食塩水で順次洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、3-ブロモ-2-ブロモメチルベンゾフラン3.0 g (収率79.0%)を得た。

【0167】

<参考例62>

1-ジフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-カルボン酸エチルエステルの製造

1H-ピラゾール-4-カルボン酸エチルエステル3.0 g (21.4ミリモル)のN,N-ジメチルホルムアミド100 ml溶液に、無水炭酸カリウム6.0 g (43.5ミリモル)を加え、クロロジフルオロメタンを反応溶液に吹き込み、130~140℃で3時間攪拌した。反応終了確認後、反応溶液を水に注ぎ、酢酸エチルで抽出した。得られた有機層を水および食塩水で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒:ヘキサン-酢酸エチル混合溶媒)で精製し、無色透明油状物の1

ージフルオロメチルー 1 H-ピラゾールー 4-カルボン酸エチルエステル 1.67 g (収率 41.0%)を得た。

(¹H-NMR値 (CDCl₃/TMS δ (ppm)) : 8.32(1H, s), 8.04(1H, s), 7.20(1H, t), 4.32(2H, q), 1.37(3H, t)

【0168】

本発明組成物のもう一つの活性成分である A 項に示した除草剤は、トウモロコシ、小麦などのイネ科作物に、比較的薬害が小さく、イヌビユ、シロザ、イチビなどの広葉雑草およびエノコログサなどのごく一部のイネ科雑草に活性を示す、殺草スペクトラムの狭い薬剤が多いことを特徴とする除草剤群である。(A 項: アトラジン、シマジン、シアナジン、イソキサフルトール、フルメツラム、イマゼタピル、イマザピル、ジカンバ、クロピラリド、プロスルフロン、ハロスルフロン・メチル、リムスルフロン、ベンタゾン、カルフェントラゾン・エチル、メトリブジン、チフェンスルフロン・メチル、ニコスルフロン、プリミスルフロン、クロランスラム・メチル、グルホシネート、グリホセートおよびスルホセートなどからなる群)

【0169】

本発明組成物は、広範囲の雑草を選択的に防除する上で、また、不耕起栽培のような新しい栽培方法への適用をする上で効果的な除草組成物を提供するものであり、特に、トウモロコシ畑における主要な雑草、例えばソバカズラ、サナエタデ、スベリヒユ、シロザ、アオゲイトウ、ノハラガラシ、アメリカツノクサネム、エビスグサ、イチビ、アメリカキンゴジカ、アメリカアサガオ、マルバアサガオ、ヨウシュチョウセンアサガオ、イヌホオズキ、オナモミ、ヒマワリ、セイヨウヒルガオ、トウダイグサ、アメリカセンダングサ、ブタクサ等の双子葉植物および、イヌビエ、エノコログサ、アキノエノコログサ、キンノエノコロ、メヒシバ、オヒシバ、セイバンモロコシ、シバムギ、シャッターケーン等の单子葉植物を有効に除草する一方、作物であるトウモロコシやトウモロコシの後作物であるダイズに対して問題となるような薬害を生じない。

【0170】

本発明除草性組成物を除草剤として使用するには他成分を加えず混合した形で

使用してもよいが、製剤化に一般的に用いられる担体、界面活性剤、分散剤または補助剤等を配合して、水和剤、粒剤、微粒剤、粉剤、乳剤、水溶剤、懸濁剤、フロアブル等に製剤して使用することもできる。

【0171】

製剤化に際して用いられる担体としては、例えばタルク、ベントナイト、クレー、カオリン、珪藻土、ホワイトカーボン、バーミキュライト、炭酸カルシウム、消石灰、珪砂、硫安、尿素等の固体担体、イソプロピルアルコール、キシレン、シクロヘキサン、メチルナフタレン等の液体担体等があげられる。

【0172】

界面活性剤及び分散剤としては、例えばアルキルベンゼンスルホン酸金属塩、アルキルナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物金属塩、アルコール硫酸エステル塩、アルキルアリールスルホン酸塩、リグニンスルホン酸塩、ポリオキシエチレングリコールエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル、ポリオキシエチレンソルビタンモノアルキレート等があげられる。補助剤としては、例えばカルボキシメチルセルロース、ポリエチレングリコール、アラビアゴム等があげられる。

【0173】

本発明組成物は、夫々の有効成分を上述の製剤手法により製剤した後、これらを混合することにより調製することもできる。このようにして製剤化された本発明組成物は、そのまままたは水等で希釈して植物体に施用される。本発明組成物は、さらに、他の除草剤と混合して用いることにより除草効力の増強を期待でき、さらに殺虫剤、殺菌剤、植物生長調節剤、肥料、土壌改良剤等と併用することもできる。

【0174】

本発明組成物の施用量は、有効成分化合物である、式 [I] で表されるイソキサゾリン誘導体と、A項より選ばれる1種との合計量が一般に0.5～90重量%、好ましくは1～80重量%含有される。(A項：アトラジン、シマジン、シアナジン、イソキサフルトール、フルメツラム、イマゼタピル、イマザピル、ジカンバ、クロピラリド、プロスルフロン、ハロスルフロン・メチル、リムスル

フロン、ペンタゾン、カルフェントラゾン・エチル、メトリブジン、チフェンスルフロン・メチル、ニコスルフロン、プリミスルフロン、クロランスラム・メチル、グルホシネート、グリホセートおよびスルホセートなどからなる群)

また、本発明組成物は、有効成分化合物である、式 [I] で表されるイソオキサゾリン誘導体と、A 項より選ばれる 2 種以上とを混和してもよく、その場合の施用量は、合計量が 0.5～90 重量%、好ましくは 1～80 重量%含有される。(A 項: アトラジン、シマジン、シアナジン、イソキサフルトール、フルメツラム、イマゼタピル、イマザピル、ジカンバ、クロピラリド、プロスルフロン、ハロスルフロン・メチル、リムスルフロン、ペンタゾン、カルフェントラゾン・エチル、メトリブジン、チフェンスルフロン・メチル、ニコスルフロン、プリミスルフロン、クロランスラム・メチル、グルホシネート、グリホセートおよびスルホセートなどからなる群)

【0175】

【実施例】

次に、実施例を示す。以下の例では部は重量部を示す。

【0176】

〈製剤例 1〉 水和剤

化合物番号 3-0002 の 5 部、シアナジンの 40 部にポリオキシエチレンオクタフルフェニルエーテルの 0.5 部、アルキルナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物ナトリウム塩の 0.5 部、珪藻土の 12 部、クレーの 42 部を混合粉碎し、水和剤を得る。

【0177】

混合比、気象条件、製剤形態、施用時期、施用方法、施用場所、防除対象雑草、対象作物により変わり得るが、1 ヘクタール当り有効成分化合物の合計量として、通常 50～1500 g である。乳剤、水和剤、懸濁剤等は、その所定量を 1 ヘクタール当り通常 100～1000 リットルの水で希釈して施用する。

【0178】

次に試験例をあげて本発明の除草剤組成物の奏する効果を説明する。

【0179】

〈試験例〉 畑地土壌処理による雑草に対する除草効果試験

80 cm²プラスチックポットに畑土壌を充填し、エノコログサ、シロザの種子を播種して覆土した。製剤例1に準じて調製した水和剤を有効成分が所定量になるよう秤り取り、水で希釈し、10アール当り100 lの散布水量で小型噴霧器を用いて土壌表面に均一に散布した。その後、温室内で育成し、処理30日目に表15の基準に従って、除草効果を調査した。結果を表16及び表17に示す。

【0180】

【表15】

指数	指数 除草効果(生育抑制程度)及び薬害
10	100%の抑制の除草効果、薬害
9	90%以上99%以下の除草効果、薬害
8	80%以上89%以下の除草効果、薬害
7	70%以上79%以下の除草効果、薬害
6	60%以上69%以下の除草効果、薬害
5	50%以上59%以下の除草効果、薬害
4	40%以上49%以下の除草効果、薬害
3	30%以上39%以下の除草効果、薬害
2	20%以上29%以下の除草効果、薬害
1	10%以上19%以下の除草効果、薬害
0	0%以上9%以下の除草効果、薬害

【0181】

【表 16】

化合物	薬量 (g a.i./ha)	除草効果		
		トウモロコシ	エノコログサ	シロザ ²
3-0002	32	0	5	2
シアナジン	500	0	1	2
3-0002+シアナジン	32+500	0	10	7
3-0004	32	0	3	2
シアナジン	500	0	1	2
3-0004+シアナジン	32+500	0	9	7
3-0005	32	0	2	2
シアナジン	500	0	1	2
3-0005+シアナジン	32+500	0	9	6
3-0010	16	0	2	2
シアナジン	500	0	1	2
3-0010+シアナジン	16+500	0	10	8
3-0011	16	0	3	2
シアナジン	500	0	1	2
3-0011+シアナジン	16+500	0	10	8
3-0012	16	0	2	1
シアナジン	500	0	1	2
3-0012+シアナジン	16+500	0	9	7
3-0013	16	0	2	2
シアナジン	500	0	1	2
3-0013+シアナジン	16+500	0	9	7
3-0014	32	0	2	2
シアナジン	500	0	1	2
3-0014+シアナジン	32+500	0	9	8
3-0015	32	0	3	3
シアナジン	500	0	1	2
3-0015+シアナジン	32+500	0	9	8
3-0016	16	0	3	3
シアナジン	500	0	1	2
3-0016+シアナジン	16+500	0	10	9
3-0017	16	0	3	3
シアナジン	500	0	1	2
3-0017+シアナジン	16+500	0	9	9
3-0018	16	0	3	3
シアナジン	500	0	1	2
3-0018+シアナジン	16+500	0	10	9
4-0001	32	0	2	1
シアナジン	500	0	1	2
4-0001+シアナジン	32+500	0	8	7

【0182】

【表 17】

化合物	薬量 (g a.i./ha)	除草効果		
		トウモロコシ	エノコログサ	シロザ
4-0002	32	0	3	2
シアナジン	500	0	1	2
4-0002+シアナジン	32+500	0	9	7
2-0001	32	0	2	1
シアナジン	500	0	1	2
2-0001+シアナジン	32+500	0	8	7
8-0001	16	0	2	1
シアナジン	500	0	1	2
8-0001+シアナジン	16+500	0	9	7
3-0039	16	0	3	3
シアナジン	500	0	1	2
3-0039+シアナジン	16+500	0	10	9
3-0188	16	0	3	2
シアナジン	500	0	1	2
3-0188+シアナジン	16+500	0	10	9
3-0190	16	0	3	1
シアナジン	500	0	1	2
3-0190+シアナジン	16+500	0	10	9

【0183】

【発明の効果】

一般式 [I] で表される化合物に A 項から選ばれる 1 種以上の除草剤を所定の割合で混合施用すると、各単剤で得られる活性の単純な合計に留まらず、相乗的に殺草効果が発揮され、畑地において問題となる種々の雑草、例えばイヌビエ、メヒシバ、エノコログサ、スズメノカタビラ、ジョンスングラス、ノスズメノテッポウ、野生エンバク等のイネ科雑草をはじめ、オオイヌタデ、アオビユ、シロザ、ハコベ、イチビ、アメリカキンゴジカ、アメリカツノクサネム、ブタクサ、アサガオの広葉雑草、ハマスゲ、キハマスゲ、ヒメクグ、カヤツリグサ、コゴメガヤツリ等の多年生および 1 年生カヤツリグサ科雑草の発芽前から生育期の広い範囲にわたって低薬量で優れた除草効果を発揮する。(A 項: アトラジン、シマジン、シアナジン、イソキサフルトール、フルメツラム、イマゼタピル、イマザピル、ジカンバ、クロピラリド、プロスルフロン、ハロスルフロン・メチル、リムスルフロン、ペンタゾン、カルフェントラゾン・エチル、メトリブジン、チフェンスルフロン・メチル、ニコスルフロン、プリミスルフロン、クロランスラム・メチル、グルホシネート、グリホセートおよびスルホセートなどからなる群)

【 0 1 8 4 】

更に、水田に発生するタイヌビエ、タマガヤツリ、コナギ、アゼナ等の1年生雑草及びミズガヤツリ、クログワイ、ホタルイ等の多年生雑草についても発芽前から生育期の広い範囲にわたって低薬量で防除することができる。

【 0 1 8 5 】

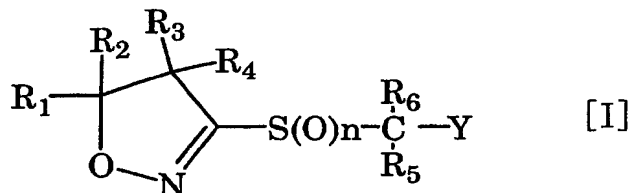
一方、本発明の除草剤組成物は、作物に対する安全性も高く、中でもイネ、コムギ、オオムギ、トウモロコシ、グレインソルガム、ダイズ、ワタ、テンサイ、芝、果樹等に対して高い安全性を示す。

【書類名】 要約書

【課題】 本発明は、優れた除草効果と作物・雑草間の選択性を有する除草剤組成物を提供する。

【解決手段】 式[I]

【化1】



{式中、 R^1 及び R^2 は、アルキル基を示し、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 は、水素原子を示し、 Y は置換されていてもよい芳香族ヘテロ環基又は芳香族ヘテロ縮合環基を示し、 n は0～2の整数を示す。} 以示されるイソオキサゾリン誘導体又はその塩と、A項から選ばれる一種以上の化合物とを有効成分として含有することを特徴とする除草剤組成物。（A項：アトラジン、シマジン、シアナジン、イソキサフルトール、メソトリオン、イマザピル、ジカンバ、クロピラリド、プロスルフロロン、ハロスルフロロン・メチル、リムスルフロロン、ベンタゾン、カルフェントラゾン・エチル、メトリブジン、グルホシネート、グリホセート及びスルホセート等からなる群）

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-230028
受付番号	50201173474
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成14年 8月 8日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成14年 8月 7日

次頁無

特願 2 0 0 2 - 2 3 0 0 2 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 0 1 6 9]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 9 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都台東区池之端 1 丁目 4 番 2 6 号

氏 名

クミアイ化学工業株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.